



TITLE:

CZ-Si単結晶中の酸化物析出と酸化
誘起積層欠陥に関する研究(
Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

末岡, 浩治

CITATION:

末岡, 浩治. CZ-Si単結晶中の酸化物析出と酸化誘起積層欠陥に関する研究. 京都大学, 1997, 博士(工学)

ISSUE DATE:

1997-07-23

URL:

<https://doi.org/10.11501/3128560>

RIGHT:

CZ-Si単結晶中の酸化物析出と 酸化誘起積層欠陥に関する研究

1997年

末 岡 浩 治

目次

第1章 序論	1
第2章 低温(700-900℃)熱処理による酸素析出物の形態と成長過程	8
2-1 序（従来の研究と問題点）	8
2-2 実験	9
2-3 実験結果	11
2-3-1 酸素析出物の形態の熱処理時間依存性	11
A 700℃ 熱処理	11
B 800℃ 熱処理	13
C 900℃ 熱処理	15
2-3-2 板状析出物の成長過程	17
2-4 考察	20
2-4-1 酸素析出物の形態の熱処理時間依存性	20
A 回転楕円体析出物の界面エネルギー	20
B 回転楕円体析出物の歪みエネルギー	21
C 板状から多面体の集合体への形態変化機構	26
2-4-2 板状析出物の成長過程	27
A 回転楕円体析出物の酸素拡散律速成長	27
B 実験結果との比較	28
2-5 第2章のまとめ	29
第3章 低温(900℃)+高温(1100℃)熱処理による酸素析出物の形態変化	33
3-1 序（従来の研究と問題点）	33
3-2 実験	35
3-3 実験結果	36
3-3-1 酸素析出物の形態の熱処理条件依存性	36
A 900℃ x 1時間熱処理	36
B 900℃ x 4時間熱処理	36
C 900℃ x 16時間熱処理	38
D 900℃ x 64時間熱処理	38
3-3-2 孤立多面体析出物の成長過程	40
3-4 考察	42
3-4-1 板状から孤立多面体への形態変化	42
A 球状析出物の界面エネルギー	42
B 球状析出物の歪みエネルギー	43
C 形態変化機構	44
3-4-2 板状から多面体の集合体への形態変化	46

3-4-3 転位の発生機構	46
3-4-4 孤立多面体析出物の成長過程	47
A 球状析出物の酸素拡散律速成長	47
B 実験結果との比較	48
3-5 第3章のまとめ	49
第4章 as-grown結晶中の酸素析出物(as-grown析出物)の形態とサイズ	51
4-1 序(従来の研究と問題点)	51
4-2 実験	52
4-2-1 as-grown析出物の散乱特性	52
4-2-2 as-grown析出物の散乱強度	54
4-3 実験結果	54
4-3-1 as-grown析出物の散乱特性	54
4-3-2 as-grown析出物の散乱強度	57
4-4 考察	58
4-4-1 as-grown析出物の形態とサイズ	58
4-4-2 as-grown析出物の形成温度領域	60
4-5 第4章のまとめ	61
第5章 as-grown析出物の結晶育成時の挙動	64
5-1 序(従来の研究と問題点)	64
5-2 実験	64
5-3 実験結果	66
5-3-1 孤立多面体析出物周囲の歪み	66
A 900°C 熱処理	66
B 700°C 熱処理	67
5-3-2 低温熱処理中に新たに発生した酸素析出物	67
5-3-3 孤立多面体析出物の成長過程	68
5-4 考察	69
5-4-1 孤立多面体析出物周囲の歪み	70
5-4-2 孤立多面体析出物の成長過程	71
5-4-3 結晶育成時のas-grown析出物の挙動	73
5-5 第5章のまとめ	74
第6章 CZ-Siウエハ中の酸素析出物によるOSF発生機構	78
6-1 序(従来の研究と問題点)	78
6-2 実験	79
6-3 実験結果	80
6-3-1 板状析出物によるOSF発生	80
6-3-2 孤立多面体析出物によるOSF発生	83
6-4 考察	84

6-4-1 OSF発生に伴う自由エネルギー変化	84
A 球状析出物によるOSF発生	84
B 回転楕円体析出物によるOSF発生	89
6-4-2 実験と計算の比較	93
6-4-3 OSFの抑制技術	95
6-5 第6章のまとめ	96
第7章 総括	99
Appendix 1 Avramiの式(本文(2-1)式)の導出	104
Appendix 2 SiO ₂ 1分子あたりの界面エネルギー(G_v)の導出	107
Appendix 3 SiO ₂ 1分子あたりの歪みエネルギー(G_e)の導出	109
Appendix 4 x, y (本文(2-11)式)の導出	113
Appendix 5 自由エネルギー変化($dG(j=O, V, \eta)$)の導出	114
Appendix 6 酸素析出物サイズの時間依存性の導出	117
発表論文	119
謝辞	120

第1章 序論

現在、LSIの基板として用いられるSiウエハの大部分は、Czochralski法¹⁾（略してCZ法）により育成された単結晶から製造されている。CZ法によるSi単結晶育成は図1-1に示すように、石英るつぼ内のSi融液表面に種結晶を接触させた後、これを引き上げ冷却することにより融液を単結晶化することで進められる。この際、石英るつぼ中の酸素がSi融液に溶け出し、この酸素はSi単結晶中に取り込まれる²⁾。この結果、CZ-Si単結晶中には酸素が約 $1.5 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ の濃度で存在することになり、赤外吸収スペクトルから、この酸素はSi単結晶の格子間位置を占めることが知られている²⁾（図2-1）。

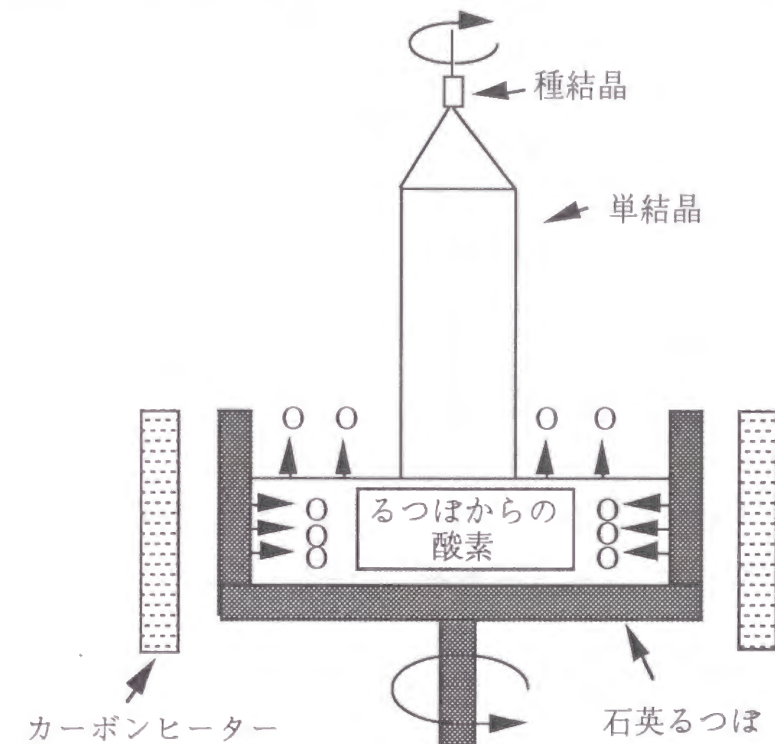


図1-1 CZ法によるSi単結晶育成の概念図

一方、Si単結晶中の酸素の溶解度はLSI製造プロセスの代表的熱処理温度である 1000°C で約 $3 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ であり³⁾、LSI製造プロセスにおいて常に過飽和状態になっている。そのため、これらの熱処理でSiウエハ中では SiO_2 の組成を持った酸化物が析出する（以後、“酸素析出物”と呼ぶ）。

Siウエハ中の酸素の役割を、酸素が格子間位置に存在する場合と析出した場合に分けて整理すると、表1-1のようになる²⁾。

表1-1 Siウエハ中の酸素の役割

	利点	欠点
格子間酸素	強度増大 (転位固着)	酸化膜耐圧劣化 (ウエハ表面)
酸素析出物	汚染金属の捕獲 (ウエハ内部)	

まず、酸素が格子間位置に存在するときには、転位を固着する効果があり、転位の動きやその増殖を抑制する⁴⁾⁸⁾。これは熱処理によるSiウエハの反りを抑制することにもなるため、微細加工精度の維持が重要なLSIプロセスでは格子間酸素の存在は利点となる。一方、酸素析出物が形成されると、LSIにとって有害な面がでてくる。酸素析出物がSiウエハの表面近傍（約10 μ m以内）に形成されると、これはSiウエハ表面に形成された熱酸化膜の絶縁性を劣化するためSiウエハにとって欠点となる⁹⁾。しかしながら、酸素析出物がSiウエハの表面から十分に離れた内部に形成されると、これは汚染重金属（鉄、銅など）を捕獲するためSiウエハにとって利点となる¹⁰⁾。以上の点から、CZ-Siウエハ内の酸素析出挙動を理解することはLSIの製造歩留り向上のためにも重要であり、とくに酸素析出物の形態については多くの報告がなされている。それらを整理すると、形態は低温（650-1050℃）では板状、高温（1000-1250℃）では孤立多面体と熱処理温度で決まる¹¹⁾とされている。図1-2(a), (b)にこれらの形態を持つ典型的な酸素析出物の透過型電子顕微鏡（TEM）写真を示す。

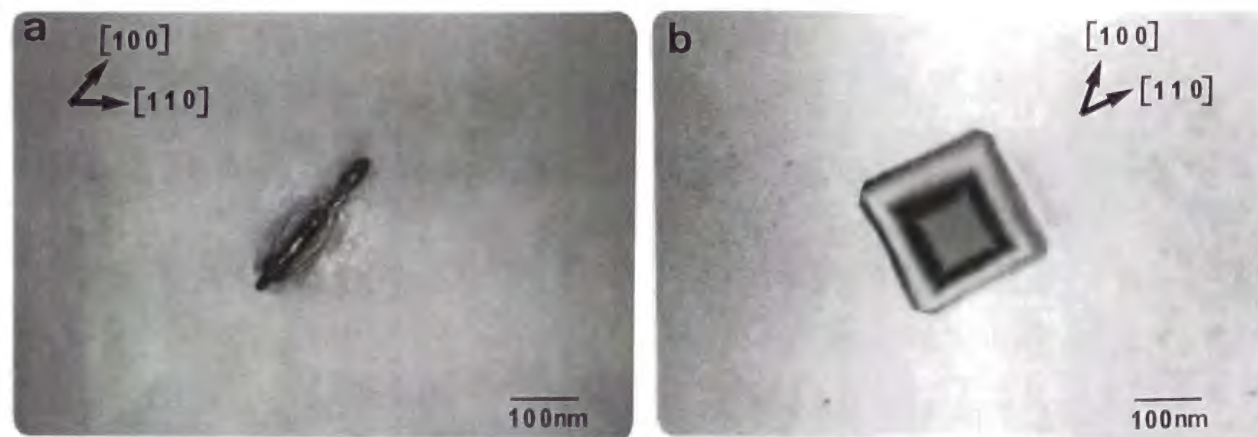


図1-2 (a) 板状析出物および、(b) 孤立多面体析出物のTEM明視野像

なお、ここで“孤立多面体”という名称は、第2章において低温長時間熱処理後に形成される“多面体の集合体”と区別するために本論文において採用したものである。板状析出物は板面をSiの{100}面、周囲をSiの<110>方向で囲まれたほぼ正方形をしており（図1-2(a)）、一方、孤立多面体析出物は周囲をSiの{111}面および{100}面で囲まれた形態をしている（図1-2(b)）。さらに、低温+高温の2段階熱処理において、形態が板状から孤立多面体に変化することが知られている。しかしながら、形態の熱処理時間依存性を詳細に調べた報告は少なく、板状から孤立多面体への形態変化機構についても十分に理解されていない。また、酸素析出物は酸素の拡散に律速された成長をすることは知られているが^{12),13)}、成長過程の定量的解析は十分になされていないのが現状である。

ところで、1990年代に入ってas-grown状態のCZ-Si単結晶中に酸素析出物（熱処理により形成された酸素析出物と区別するため、以後、“as-grown析出物”と呼ぶ）が存在することが明らかになってきた¹⁴⁾⁻¹⁸⁾。このas-grown析出物は赤外散乱トモグラフィ法により検出されるもので、酸素析出物と同様に熱酸化膜の絶縁性を劣化することが知られている¹⁷⁾。このため、as-grown析出物の詳細を知ることはLSIの製造歩留り向上のため重要である。しかしながら、as-grown析出物については、その密度が約1 \times 10⁶/cm³と非常に低い¹⁶⁾ためTEM観察は困難であり、形態とサイズは不明である。また、as-grown析出物は結晶育成時にある温度領域で形成された後、さらにそれより低温の熱履歴を受けるはずである。しかしながら、結晶育成時のas-grown析出物の挙動は不明である。

上述したように、酸素析出物はそれ自身がSiウエハにとって利点とも欠点ともなるが、酸素析出物を核として発生する転位、積層欠陥等の2次欠陥もSiウエハの品質に影響する¹⁹⁾⁻²⁴⁾。この2次欠陥は、酸素析出物の周囲に形成された歪みを緩和するため導入されるもので、LSIの製造歩留り低下をもたらす。2次欠陥の中で最も重要なものが、Siウエハを1100℃程度で熱酸化処理した際、ウエハ表面に発生する酸化誘起積層欠陥（Oxidation induced Stacking Fault: OSF）である²⁵⁾。OSFは欠陥選択エッチング法により容易に検出でき、図1-3に示すようにSi(100)ウエハ表面においてはOSFは直交する2方向の線状のピットを呈する。OSFはリーク電流を増大させるため^{24),25)}、OSFの発生、成長過程について多くの報告がなされている。現在では、OSFは酸素析出物を核として発生し、酸化処理中に酸化膜とSi単結晶界面で発生した過剰な格子間Siを吸収して成長したextrinsic型積層欠陥であると考えられている^{18),26),27)}。

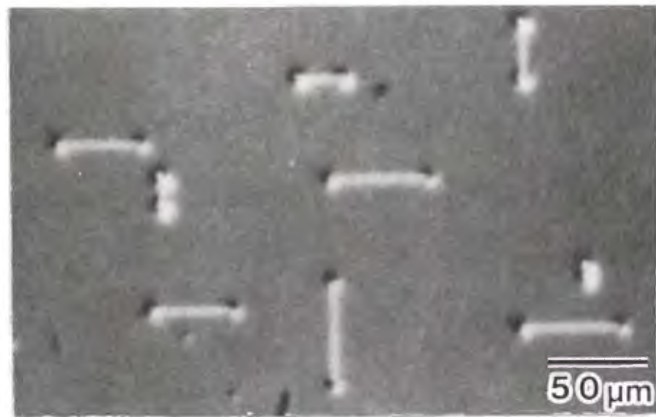


図1-3 OSFのエッチピットの光学顕微鏡写真

また、OSFはSiの $\{111\}$ 面にのっており、周囲をFrankの部分転位で囲まれていることが知られている。しかしながら、酸素析出物によるOSFの発生機構の詳細、すなわち、核となる酸素析出物の形態とサイズについては不明であり、このため、OSFの制御は十分になされていない。

本論文では、以上の背景から、(1) 酸素析出物の形態と成長過程、(2) as-grown析出物の形態、サイズと結晶育成時の挙動、および(3) 酸素析出物によるOSF発生機構について研究した。

以下各章の内容を簡単に述べる。

第2章では、低温(700-900℃)熱処理において、形態の熱処理時間依存性を700時間までTEM観察により調査した結果および、酸素析出に伴う自由エネルギー変化の計算結果をもとに実験結果を考察した結果を述べる。また、板状析出物の成長過程も同時にTEM観察および赤外吸収法により調査した。その実験結果および、回転楕円体析出物の酸素拡散律速成長により実験結果を考察した結果を述べる。

第3章では、低温(900℃)+高温(1100℃)熱処理において、板状から孤立多面体への形態変化機構をTEM観察により調査した結果および、実験結果を考察した結果を述べる。また、孤立多面体析出物の成長過程も同時にTEM観察および赤外吸収法により調査した。その実験結果および、球状析出物の酸素拡散律速成長により実験結果を考察した結果を述べる。なお、酸素析出物による転位の発生機構についても述べる。

第4章では、as-grown析出物の形態およびサイズを赤外トモグラフィ法およびTEM法により調査した結果を述べる。また、実験結果をもとに結晶育成時のas-grown析出物の形成温度領域を推定した結果を述べる。

第5章では、第4章の実験結果を受け、CZ-Siウエハ中に形成した孤立多面体析出物の低温(700℃あるいは900℃)熱処理による挙動をTEM法により調査した結果をもと

に、as-grown析出物の結晶育成時の挙動を推定した結果を述べる。

第6章では、酸素析出物によるOSF発生機構を、核となる酸素析出物の形態とサイズに注目して、赤外トモグラフィ法、TEM法および欠陥選択エッチング法により調査した結果および、OSF発生に伴う自由エネルギー変化の計算結果をもとに実験結果を考察した結果を述べる。また、実験結果をもとに、OSF発生を抑制するSiウエハの前熱処理条件を提案する。

第7章では、本研究を総括する。

参考文献

- 1) W.Zulehner and D.Huber : Crystals-Growth, Properties and Applications, Vol.8, eds. J.Grabmaier, (Springer Verlag, 1988) p.1.
- 2) たとえば、岸野正剛 : 超LSI材料、プロセスの基礎、(1987) オーム社 p.69.
- 3) R.A.Craven : Semiconductor Silicon 1981, Vol.81-5, eds. H.R.Huff, R.J.Krieger and Y.Takeishi, (The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1981) p.254.
- 4) M.Imai and K.Sumino : Philos. Mag., A47 (1983) 599.
- 5) I.Yonenaga and K.Sumino : J. Appl. Phys., 62 (1987) 1212.
- 6) M.Sato and K.Sumino : Proc. Yamada Conf. IX on Dislocations in Solids, eds. H.Suzuki, T.Ninomiya, K.Sumino and S.Takeuchi (Univ. Tokyo Press, Tokyo, 1985) p.391.
- 7) K.Sumino and H.Harada : Philos. Mag., A44 (1981) 1319.
- 8) I.Yonenaga, K.Sumino and K.Hoshi : J. Appl. Phys., 56 (1984) 2346.
- 9) 阿部孝夫、伊藤泰蔵、池田泰弘 : 日経マイクロデバイス, 1987年7月号 p.139.
- 10) T.Y.Tan, E.E.Gardner and W.K.Tice : Appl. Phys. Lett., 30 (1977) 175.
- 11) W.A.Tiller, S.Hahn and F.A.Ponce : J. Appl. Phys., 59 (1986) 3255.
- 12) K.H.Yang, H.F.Kappert and G.H.Scheutke : phys. stat. sol., (a) 50 (1978) 221.
- 13) K.Wada and N.Inoue : J. Cryst. Growth, 71 (1985) 111.
- 14) P.Gall, J.P.Fillard, J.Bonnafe, T.Rakotomovo, H.Rufer and H.Schwenk : Proc. of the International Conf. on Defect Control in Semiconductors, Yokohama 1989 ed. K.Sumino (North-Holland, Amsterdam, 1990) p.255.
- 15) J.P.Fillard : J. Cryst. Growth, 103 (1990) 71.
- 16) S.Sadamitsu, S.Umeno, Y.Koike, M.Hourai, S.Sumita and T.Shigematsu : Jpn. J. Appl. Phys., 32 (1993) 3675.
- 17) S.Umeno, S.Sadamitsu, H.Murakami, M.Hourai, S.Sumita and T.Shigematsu : Jpn. J. Appl. Phys., 32 (1993) L699.
- 18) K.Marsden, S.Sadamitsu, M.Hourai, S.Sumita and T.Shigematsu : Semiconductor Silicon 1994, Vol.94-10, eds. H.R.Huff, W.Bergholz and K.Sumino, (The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1994) p.684.
- 19) W.Shockley and W.T.Read : Phys. Rev., 87 (1952) 835.
- 20) G.H.Plantinga : IEEE Trans. Electron Devices, 16 (1969) 394.
- 21) A.C.M.Wang and S.Kakihara : IEEE Trans. Electron Devices, 21 (1974) 667.

- 22) D.V.McCaughan and B.C.Wonsiewicz : J. Appl. Phys., 45 (1974) 4982.
- 23) K.V.Ravi, C.J.Varker and C.E.Valk : J.Electrochem. Soc., 120 (1973) 553.
- 24) Y.Hokari and H.Shiraki : Jpn. J. Appl. Phys., 45 (1974) 263.
- 25) たとえば、岸野正剛 : 超LSI材料、プロセスの基礎、(1987) オーム社 p.80.
- 26) M.Hasebe, Y.Takeoka, S.shinoyama and S.Naito : Jpn. J. Appl. Phys., 28 (1989) L1999.
- 27) Y.Miyamura and M.Imai : Proc. Symp. on advanced Science and Technology of Silicon Materials, Kona, Hawaii, 1991 (Japan Society for the Promotion of Science The 145th Committee) p.63.

第2章 低温（700-900℃）熱処理による酸素析出物の形態と成長過程

2-1 序（従来の研究と問題点）

低温熱処理によりCZ-Siウエハ中に形成される酸素析出物の形態については、1970年代中頃より研究が開始され、現在まで非常に多くの研究がなされている¹⁾⁻¹¹⁾。表2-1に従来の研究を発表年度順に整理した。

表2-1 低温熱処理による酸素析出物の形態に関する従来の研究

著者	熱処理条件	形態	観察手法	年
Tan et al. ¹⁾	1050℃ x 60時間 (N ₂)	板状	TEM ^a	1976
Maher et al. ²⁾	1000℃ x 45時間 (H ₂)	板状	TEM ^a	1976
Temphlhoff et al. ³⁾	930℃ x 10時間 (Ar)	板状	TEM ^a , FT-IR ^b	1979
	1070℃ x 10時間 (Ar)	板状		
Gaworzewski et al. ⁴⁾	900℃ x (0-64)時間 (N ₂)	板状	TEM ^a , FT-IR ^b	1984
Yasutake et al. ⁵⁾	800℃ x (0-240)時間 (真空)	板状	TEM ^a	1984
Ponce et al. ⁶⁾	700℃ x 16時間 (O ₂)	球状	TEM ^a	1984
	850℃ x 60時間 (O ₂)	板状	HRTEM ^c	
Bender et al. ⁷⁾	(650-1000℃) x (3-100)時間 (N ₂)	板状	HRTEM ^c	1984
Tiller et al. ⁸⁾	850℃ x 60時間 (O ₂)	板状	HRTEM ^c	1986
Tsai ⁹⁾	1050℃ x 10時間	板状	TEM ^a	1986
Xiao et al. ¹⁰⁾	750℃ x (0-100)時間 (N ₂)	板状	HRTEM ^c	1989
青木茂 ¹¹⁾	(800-1000℃) x 58時間 (O ₂)	板状(樹枝状)	TEM ^a	1992

a 透過型電子顕微鏡法

b フーリエ変換型赤外分光法

c 高分解能電子顕微鏡法

これより、酸素析出初期の形態が球状であるとするPonceら⁶⁾の報告を除いて、約650℃から1050℃の温度領域でかつ240時間まで酸素析出物の形態は板状であることがわかる。また、この板状析出物は板面をSiの{100}面、周囲をSiの<110>方向で囲まれたほぼ正方形をしていることもすべての報告で述べられている。さらに、従来の研究における熱処理時間程度では酸素はまだ十分に過飽和、すなわち析出末期まで至っていないことが知られている。Tillerら⁸⁾は、酸素析出に伴う自由エネルギー変化を計算し、低温領域における酸素析出物の形態を理論的に説明した。それによると、析出

初期には界面エネルギー (G_γ) が主要となるため形態は球状となるのが安定であり、その後、成長とともに歪みエネルギー (G_σ) が主要となるため板状に変化することになる。

しかしながら、酸素の過飽和度が十分に低下する析出末期の酸素析出物の形態はいまのところ報告されていない。析出末期には酸素析出物の成長レートが非常に小さくなるため、再び界面エネルギー (G_γ) が主要となることが考えられ、それに伴って板状から何らかの形態に変化する可能性がある。

一方、板状析出物の成長過程については2次元成長説と3次元成長説とがあり、明確になっていない。和田ら¹²⁾はTEM観察の手法の一つであるウィークビーム法を用いて、板状析出物は厚さ一定の2次元成長をすると主張している。これに対し、Bender⁷⁾はHRTEM法により、板状析出物が熱処理時間とともにその厚さを増加することを示している。

以上の点から、本研究ではCZ-Siウエハに低温（700-900℃）熱処理を酸素析出がほぼ終了すると思われる700時間まで一定温度で施し、形成された酸素析出物の形態をTEM法とHRTEM法を用いて詳細に調査した^{13), 14)}。さらに、板状析出物の成長過程をその厚さおよび対角線長を測定することにより再検討し、従来の研究と比較した。

なお、板状析出物の構造については、議論の余地がある。Ponceら⁶⁾、およびBenderら⁸⁾は、1984年にHRTEM法により非晶質であると結論している。一方、Xiaoら¹⁰⁾は、1989年にHRTEM法によりクリストバライトであると結論している。そこで、本研究では板状析出物の構造にも注目し調査した。

2-2 実験

表2-2の仕様を持つ3枚のSiウエハを1本のCZ-Siインゴットの中央の同一場所から抽出した。同一場所から抽出した理由は、Si単結晶育成時の熱履歴の差を除去するためである。また、初期格子間酸素濃度の測定にはフーリエ変換型赤外分光装置 (FT-IR) を用いた。図2-1にFT-IRで室温測定したCZ-Siウエハの赤外吸収スペクトルを示す。参照試料として、酸素をほとんど含まないほぼ同一厚さのFZ-Siウエハを用いた。1106cm⁻¹付近に見られる大きな吸収が、CZ-Siウエハ中の格子間酸素に起因する吸収である。この吸収の半値幅は約33cm⁻¹であるため、波数分解能をそれより十分に小さい6cm⁻¹とした

表2-2 実験に用いたウェハの仕様

直径	6インチ
面方位	(100)
比抵抗	9-12 Ω cm (P型、Bドープ)
初期格子間酸素濃度	$(15.95 \pm 0.05) \times 10^{17}$ atoms/cm ³

吸収測定を行なった。そして、格子間酸素濃度はこの吸収高さに、換算係数を乗ずることで求めた。換算係数の値は数種類報告されているが、本研究では信頼できると思われる値の一つである 4.81×10^{17} atoms/cm² の値を用いた。

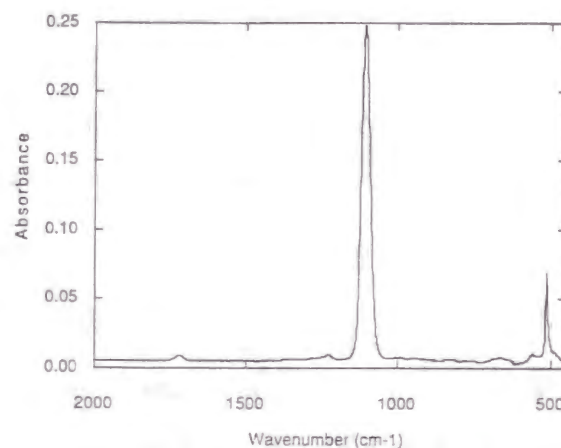


図2-1 CZ-Siウェハの赤外吸収スペクトル（参照試料：FZ-Siウェハ）

次に、各ウェハをそれぞれ4分割し、12個の試料とした。そして各試料に表2-3に示す熱処理をN₂雰囲気中で施した。そして、熱処理後の各試料の格子間酸素濃度をFT-IRで室温測定した。

表2-3 熱処理条件

温度	時間
700℃	64、200、400、700時間
800℃	64、200、400、700時間
900℃	64、200、400、700時間

TEMサンプルは上記各試料について[011], [001]方向観察用の2種類を作製した。サンプル作製は機械的研磨およびイオンミリング法により行なった。

観察方向と調査内容の関係は次のとおりである。

1. [011]方向（HRTEM法）：酸素析出物の形態、構造、および板状析出物の厚さ
2. [001]方向（ウィークビーム法）：板状析出物の対角線長

このように観察方向を分けた理由は、[011]方向からの対角線長の測定が困難なためである。なぜなら、[011]方向からはウィークビーム法の適用は難しく、また、HRTEM法も大きく成長した板状析出物については、視野内に収まらないからである。なお、[011]方向観察は加速電圧400kVで、[001]方向観察は加速電圧200kVで行なった。

2-3 実験結果

2-3-1 酸素析出物の形態の熱処理時間依存性

A 700℃熱処理

64時間後にはTEMサンプル中に数個の酸素析出物を確認した。しかしながら、そのサイズは小さく、また低密度なためHRTEM観察はできなかった。図2-2 (a), (b)に[001]方向からウィークビーム法で観察した2種類の酸素析出物のTEM写真をそれぞれ示す。図2-2 (a)に示す酸素析出物はほぼ球状（直径20nm程度）をしている。一方、図2-2 (b)に示す酸素析出物は[010]方向に伸びた形態をしている。この酸素析出物の形態は傾斜観察から板状であり、板面をSiの {100} 面、周囲をSiの<110>方向で囲まれたほぼ正方形をしている。これは従来の研究結果と一致する。

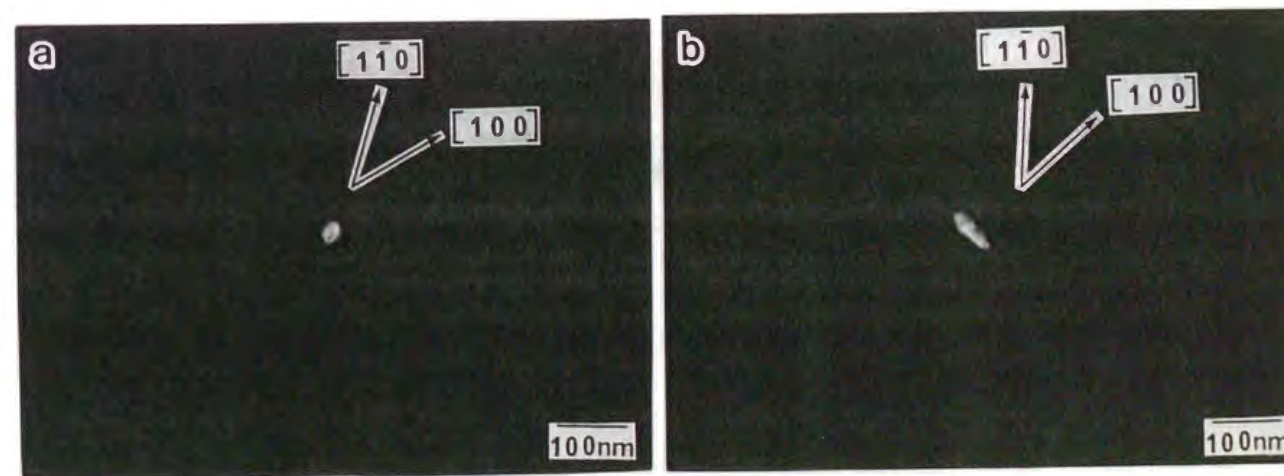


図2-2 700℃ x 64時間後の(a) 球状析出物および、(b) 板状析出物のウィークビーム像

200時間後にはTEMサンプル中に非常に多くの酸素析出物を確認した。図2-3にHRTEM観察により得られた酸素析出物の粒子像を示す。これより、形態は板状であり、その内部には結晶構造があるように見える。板状析出物の構造については700時間熱処理のところで述べる。なお、200時間以後は球状析出物は観察されなかった。

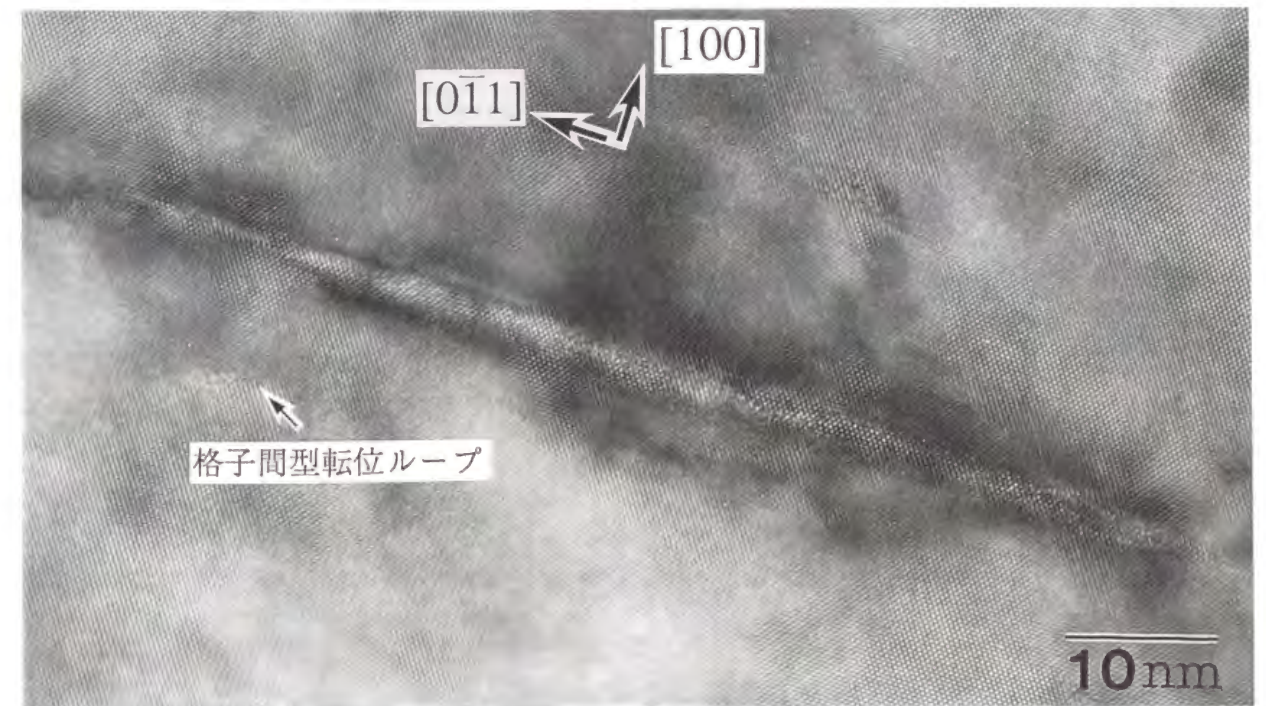


図2-3 700℃ x 200時間後の酸素析出物の粒子像

図2-4に700時間後の酸素析出物の粒子像を示す。これより、酸素析出物の形態は700時間まで板状を維持していることがわかる。700時間後の板状析出物の構造に注目すると、原子配列が非常に乱れている領域と結晶構造を持つ領域が存在するように見える。この結晶構造の周期はやはりSi単結晶のそれと一致するため、図2-3と同様に板状析出物自体の構造は原子配列が非常に乱れた状態すなわち非晶質であると推定される。なお、図2-3および図2-4から、板状析出物の厚さは熱処理時間とともに増加している、すなわち3次元成長していることがわかる。これについては、2-3-2節でさらに詳しく述べる。

なお、図2-3および図2-4の母層中に見られるSiの{113}面に乗った格子間型転位ループは、HRTEM観察における電子線照射により導入された欠陥であり、700℃熱処理においては酸素析出物が発生した転位と積層欠陥の存在は確認されなかった。

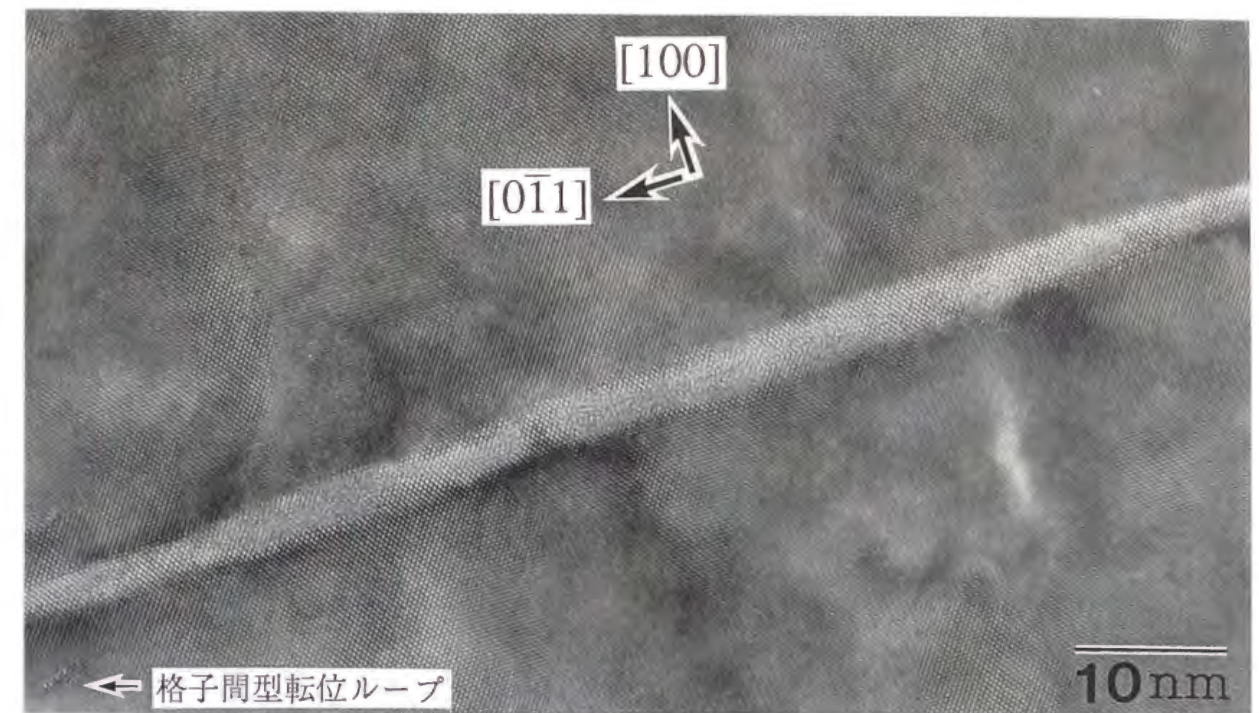


図2-4 700°C x 700時間後の酸素析出物の粒子像

B 800°C 熱処理

64時間後にはTEMサンプル中に数個の酸素析出物を確認した。しかしながら、低密度なためHRTEM観察はできなかった。図2-5に酸素析出物のウィークビーム像を示す。これより、酸素析出物の形態は板状であるが、700°Cの場合と異なり2または3枚の交差した{001}面から形成されていることがわかる。また、TEMサンプル中には板状析出物から発生した転位ループの存在も確認された。なお、800°Cにおいては球状析出物は観察されなかった。

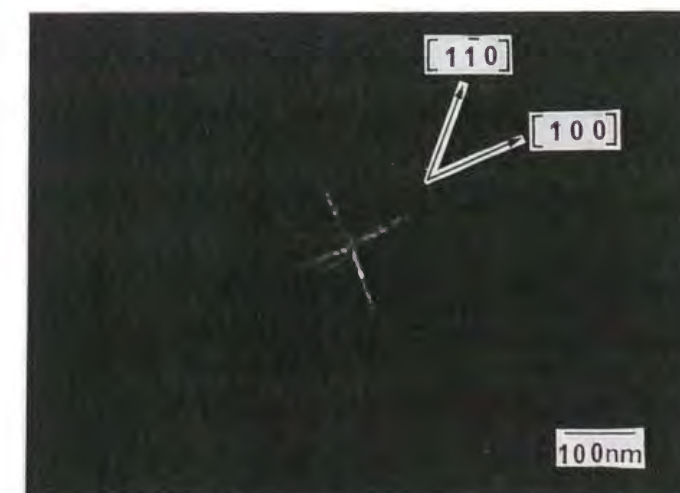


図2-5 800°C x 64時間後の酸素析出物のウィークビーム像

200時間後の酸素析出物の形態は板状であり、700℃熱処理後の酸素析出物の形態と類似していた。また、析出物内部に厚さの減少した部分、いわゆるくびれの存在が確認された。

400時間および700時間後には、板状から形態変化したと思われる酸素析出物がはじめて確認された。図2-6に400時間後の酸素析出物の粒子像を示す。

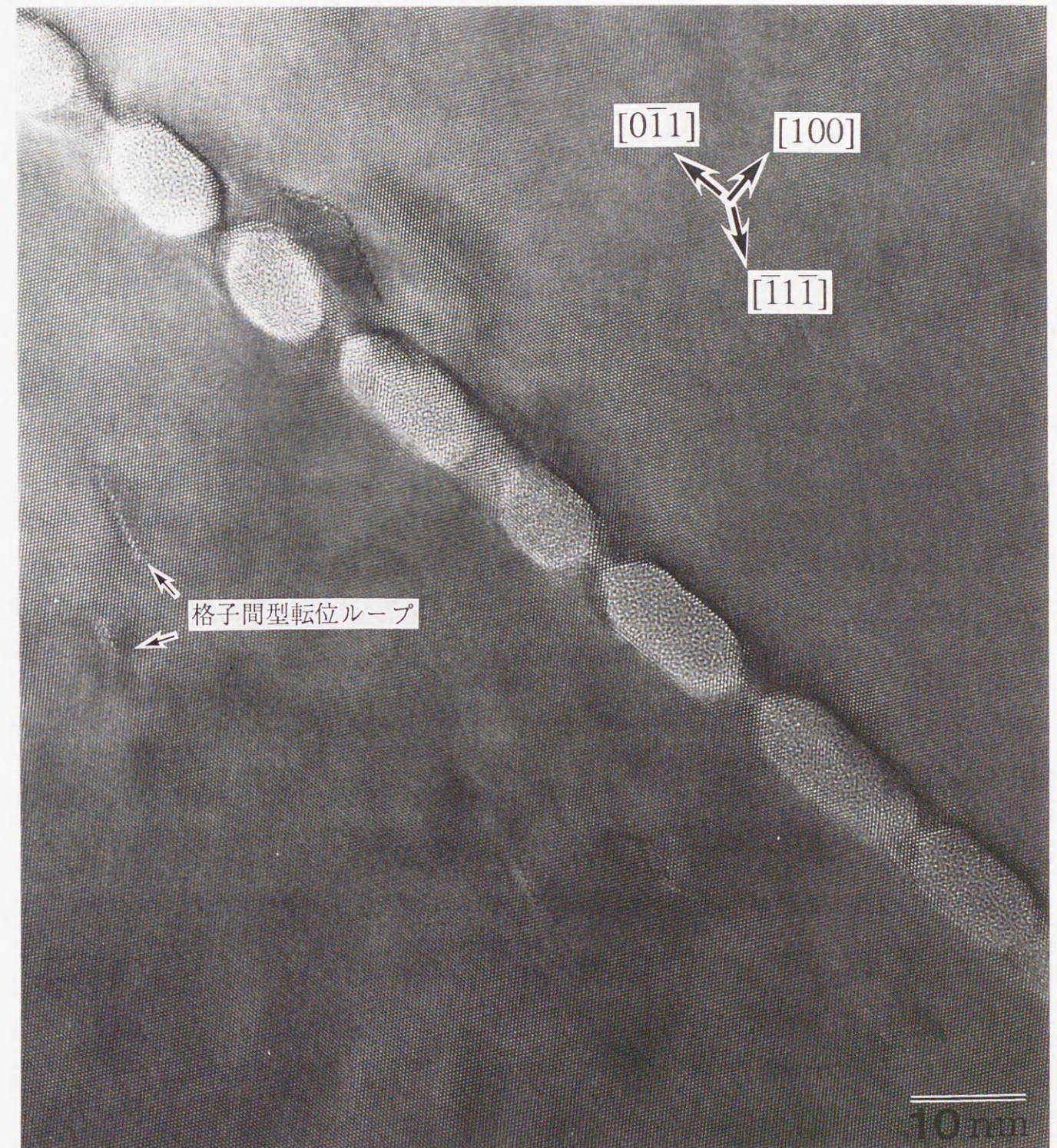


図2-6 800℃ x 400時間後の酸素析出物の粒子像

この酸素析出物の形態は、 $[0\bar{1}1]$ 方向に沿った多面体の集合体である。また、個々の多面体に注目すると、周囲をSiの $\{111\}$ 面および $\{100\}$ 面で囲まれていることがわかる。この形態はすでに述べた高温（1000-1250℃）熱処理で形成される孤立多面体の形態と類似している。

なお、800℃熱処理においては64時間から700時間まで酸素析出物が発生した転位の存在が確認された。しかしながら、積層欠陥の存在は確認されなかった。

C 900℃熱処理

64時間後にはTEMサンプル中に数個の板状析出物を確認した。板状析出物は、800℃熱処理の場合と同様に2または3枚の交差したSi $\{100\}$ 面から形成されている。また、観察されたすべての板状析出物が転位を伴っていた。なお、900℃においては球状析出物は観察されなかった。

200時間および400時間後の酸素析出物の形態は板状であり、ところどころで多面体化が始まっていた。

700時間後には、板状から多面体の集合体への完全な形態変化が確認された。形態変化後の酸素析出物の粒子像を図2-7に示す。酸素析出物は、周囲をSiの $\{111\}$ 面および $\{100\}$ 面で囲まれ、全体としてほぼ $[0\bar{1}1]$ 方向に沿っている。800℃熱処理中に出現した多面体の集合体との違いは、個々の多面体の形態にばらつきが大きいことおよび、そのサイズが大きいことである。

なお、900℃熱処理においては64時間から700時間まで酸素析出物が発生した転位の存在が確認された。しかしながら、積層欠陥の存在は確認されなかった。

表2-4に本研究により明らかになった、酸素析出物の形態の熱処理時間依存性をまとめる。

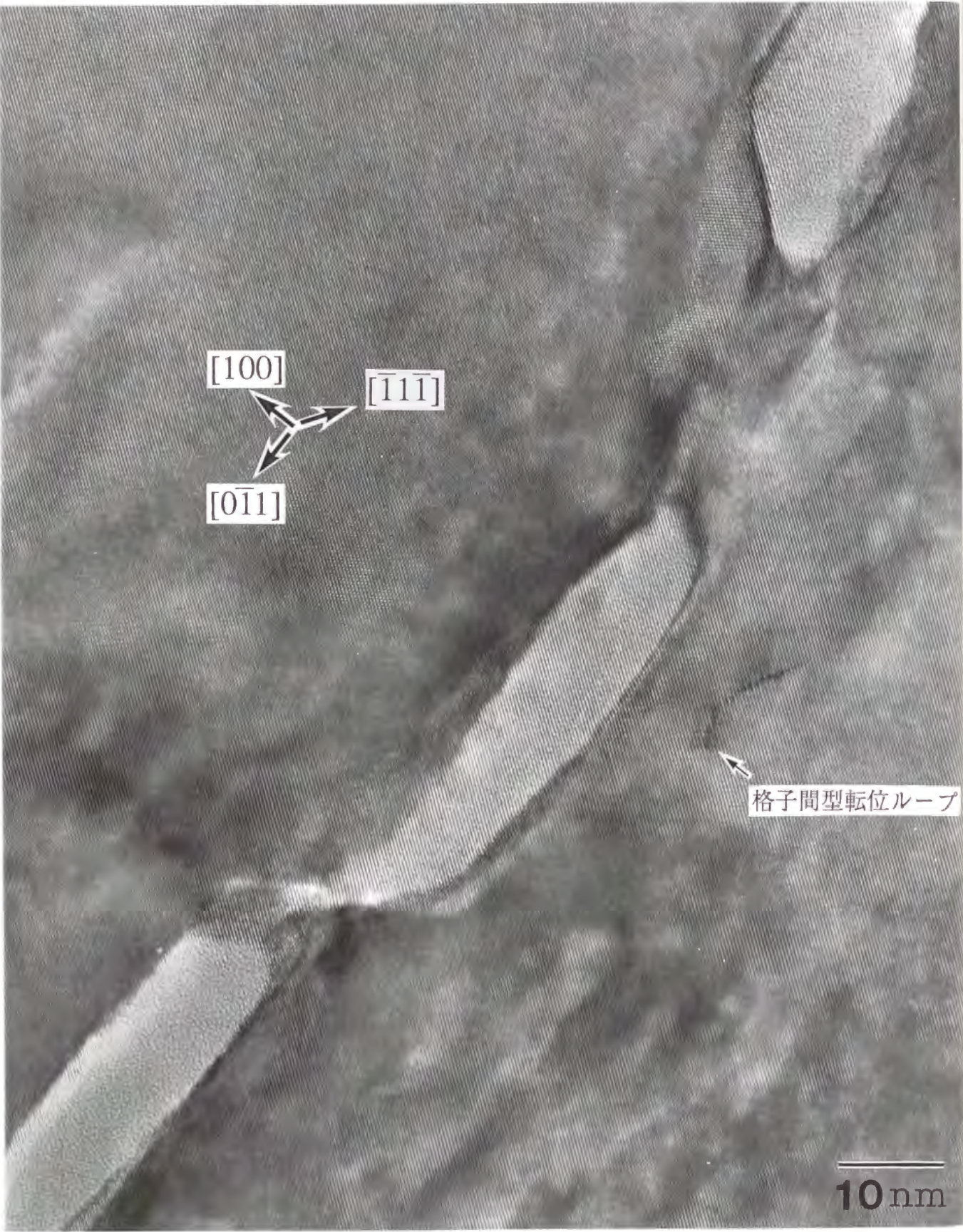


図2-7 900℃ x 700時間後の酸素析出物の粒子像

表2-4 酸素析出物の形態の熱処理時間依存性

温度	64時間	200時間	400時間	700時間
700℃	球状 板状	板状	板状	板状
800℃	板状	板状 ^a	板状 ^a 多面体 ^b	多面体 ^b
900℃	板状	板状 ^a	板状 ^a	多面体 ^b

^aくびれを持つ板状析出物
^b多面体の集合体

2-3-2 板状析出物の成長過程

板状析出物の対角線長はウィークビーム像から、一方、厚さはHRTEM像から測定した。図2-8 (a), (b)に板状析出物の対角線長 L および厚さ d の熱処理時間依存性をそれぞれ示す。なお、図2-8(a)中の800℃で64h以下のデータは第6章で測定したものである。これより、対角線長 L および厚さ d ともに熱処理時間 t の $1/2$ 乗則にはほぼ従っていることがわかる。この結果は板状析出物が3次元成長していることを意味している。

なお、図2-8 (a), (b)で800℃および900℃ x 700時間のデータがないのは、酸素析出物の形態が多面体の集合体に変化してしまったためである。また、図2-8 (b)で64時間のデータがないのは、HRTEM観察ができなかったためである。

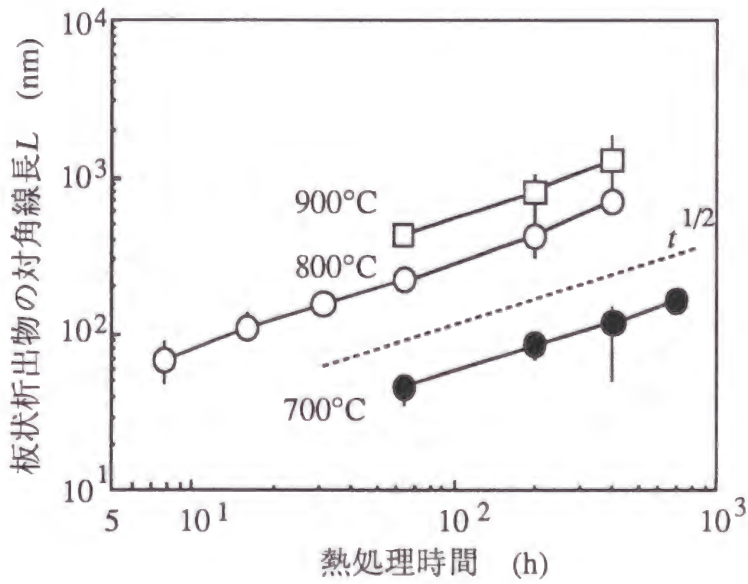


図2-8 (a) 板状析出物の対角線長 L の熱処理時間依存性

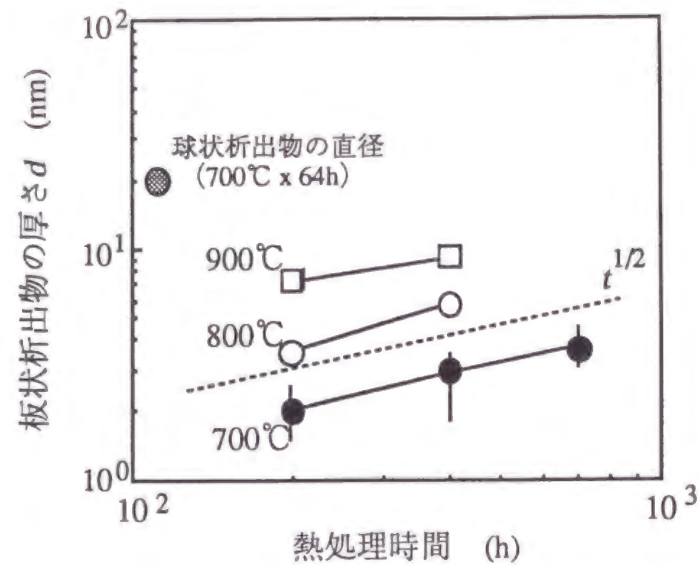


図2-8 (b) 板状析出物の厚さ d の熱処理時間依存性

酸素析出物の成長過程が酸素の拡散に律速されているならば、(2-1)式 (Avramiの式¹⁵⁾) が成立する (Avramiの式の導出過程はAppendix 1 に示す)。

$$\Delta = \frac{C_O^\infty(t) - C_O^i}{C_O^\infty(0) - C_O^i} = \exp \left[-\left(\frac{L}{\tau}\right)^{3/2} \right] \quad (2-1)$$

ここで、 $C_O^\infty(t)$ は t 時間の熱処理後の格子間酸素濃度であり、 C_O^i は界面の酸素濃度である。なお、Avramiの式は球状析出物について求めたものであるが、これが板状析出物の場合も成立すると仮定し、さらに、 C_O^i の値は熱平衡濃度¹⁶⁾に等しいと仮定する。図2-9にはFT-IRによる格子間酸素濃度の測定値を用いて計算した Δ と t の関係を示す。

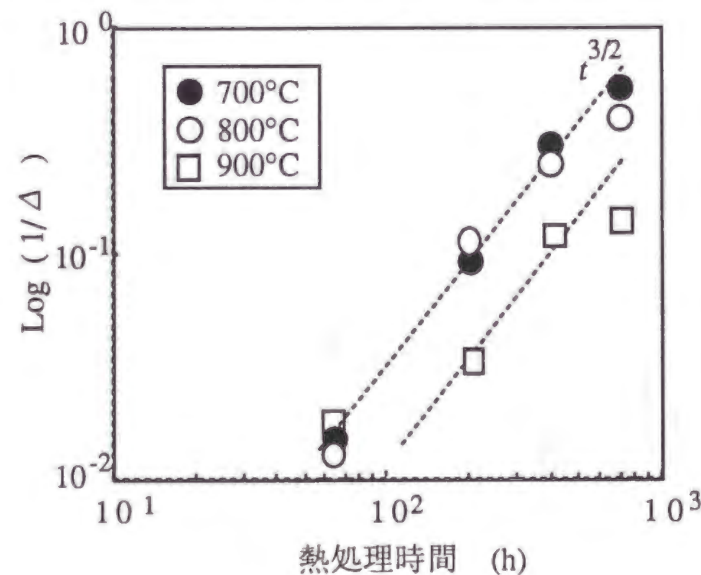


図2-9 酸素濃度の熱処理時間依存性

図中の破線は、 $\text{Log}(1/\Delta)$ が $t^{3/2}$ に比例するとして引いた線である。これより、酸素析出物の成長過程においてはAvramiの式が成立していることがわかる。故に、酸素析出物の成長は酸素の拡散に律速されているといえる。また、この実験結果より τ の値として700、800℃では約550h、900℃では約1190hが得られた。一方、析出物の密度 N の値として表2-5に示す400h後の実測値を用いて(A1-8)式における R_f を計算し、その値を(A1-11)式に代入して得られた τ の計算値は700℃で約6250h、800℃で約460h、そして900℃で約1160hとなった。これより、800、900℃では実験結果から得られた τ の値は計算値とはほぼ一致しているが、700℃では計算値の方が約11倍大きいことがわかる。700℃では析出物のサイズが小さいためTEM観察により得られた密度は低めに見積もっている可能性がある。これが計算値の方が大きな値となった理由であると思われる。

表2-5に板状析出物の対角線長 L 、厚さ d 、密度 N および、格子間酸素濃度 $C_O^\infty(t)$ の測定結果をまとめる。表中の R は板状析出物と同一体積を持つ球状析出物の半径である。なお、 L と d は700℃ x 64時間、800℃ x 64時間および900℃熱処理については3個の析出物の平均値であり、その他の熱処理については10個の析出物の平均値である。また、測定誤差は L と d については図2-8に示す通りであり、 $C_O^\infty(t)$ については約 $0.05 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ である。

表2-5 板状析出物の対角線長 L 、厚さ d 、密度 N および、格子間酸素濃度 $C_O^\infty(t)$ の測定結果

時間		700℃	800℃	900℃
64h	$C_O^\infty(10^{17} \text{ cm}^{-3})$	15.35	15.45	15.35
	$L(\text{nm})$	50	230	430
	$N(\text{cm}^{-3})$	5×10^7	5×10^8	1×10^7
200h	$C_O^\infty(10^{17} \text{ cm}^{-3})$	12.80	12.35	14.90
	$L(\text{nm})$	90	420	810
	$d(\text{nm})$	2.0	3.6	6.8
	$\beta = d/L$	2.3×10^{-2}	8.6×10^{-3}	8.4×10^{-3}
	$R(\text{nm})$	12.3	43.0	82.3
	$N(\text{cm}^{-3})$	6×10^9	2×10^9	5×10^7
400h	$C_O^\infty(10^{17} \text{ cm}^{-3})$	8.05	9.20	12.30
	$L(\text{nm})$	120	710	1320
	$d(\text{nm})$	2.9	5.6	8.8
	$\beta = d/L$	2.5×10^{-2}	7.9×10^{-3}	6.7×10^{-3}
	$R(\text{nm})$	17.2	70.7	124.2
	$N(\text{cm}^{-3})$	1×10^{10}	5×10^9	5×10^7

700h	Co [∞] (10 ¹⁷ cm ⁻³)	4.60	6.65	11.85
	L(nm)	170		
	d(nm)	3.7		
	β=d/L	2.2x10 ⁻²		
	R(nm)	23.5		
	N(cm ⁻³)	2 x 10 ¹⁰	6 x 10 ⁹	1 x 10 ⁸

2-4 考察

2-4-1 酸素析出物の形態の熱処理時間依存性

本研究の結果、700℃において酸素析出物の形態は64時間までは球状であるが、その後板状に変化し700時間までその形態を維持することがわかった。低温熱処理による球状から板状への形態変化はすでに観察されている⁶⁾。また、この形態変化は、酸素析出初期には界面エネルギー (G_γ) が主要であるため形態は球状であるが、析出物の成長とともに歪みエネルギー (G_σ) が主要となり形態は板状に変化すると説明されている⁸⁾。一方、800℃および900℃において、400から700時間の熱処理中に形態が板状から多面体の集合体へ変化することが明らかとなった。本節ではこの板状から多面体の集合体への形態変化について考察する。

Tillerら⁸⁾は、析出物形態の熱処理温度依存性を理論的に考察した。よると、形態は界面エネルギー (G_γ) と歪みエネルギー (G_σ) により決定される。低温では G_σ が主要になるため、形態は板状になる。一方、高温では歪みがほとんど解放されるため G_σ は小さくなり、その結果 G_γ が主要となる。それゆえ、高温では表面積最小の球状析出物が形成されることになる。実際には、低界面エネルギー面であるSiの {111} 面や {100} 面で囲まれた孤立多面体となる。

これに対し、本研究の結果、低温である800℃および900℃においても、長時間熱処理により多面体の集合体が形成されることがわかった。また、個々の多面体の形態は、高温で形成される孤立多面体析出物と類似していることもわかった。もし、板状から多面体の集合体への形態変化直前に G_γ が主要となっているならば、多面体の集合体の形成はTillerらのモデルで説明できる可能性がある。そこで、本節では、まず、板状析出物について G_γ と G_σ を計算し、両者の値を比較する。その際、計算を容易にするために、対角線長 L および厚さ d の板状析出物の形態を、長軸 $L/2$ および短軸 $d/2$ の回転楕円体で近似する。この近似は析出物の体積およびアスペクト比をほとんど変化させないため、良い近似になっていると考えられる。

A 回転楕円体析出物の界面エネルギー (G_γ)

回転楕円体析出物中のSiO₂ 1分子あたりの界面エネルギーは(2-2)式で与えられる¹⁷⁾ (G_γ の導出過程はAppendix 2に示す)。

$$G_\gamma = \frac{3\Omega_p\gamma}{2R}\beta^{-2/3} \quad (2-2)$$

ここで、 γ は界面エネルギー、 R は同一体積の球状析出物の半径、 Ω_p はSiO₂ 1分子の体積、そして β は回転楕円体析出物のアスペクト比である。 γ および Ω_p については表2-6に示す値^{18), 19)}が報告されている。また、 R および β は、板状析出物の対角線長 L と厚さ d から計算することができる。表2-5に R と β の計算結果も示す。これらの値を用いることで、回転楕円体析出物の界面エネルギー (G_γ) を計算することができる。

表2-6 計算に用いた物性値

Co [*] = 3 x 10 ²¹ exp (-1.03 eV / kT) cm ⁻³ ¹⁶⁾ (Craven)
Co [*] = 2.3 x 10 ²¹ exp (-0.95 eV / kT) cm ⁻³ ²⁶⁾ (Hrostowski ら)
Do = 0.07 exp (-2.44 eV / kT) cm ² s ⁻¹ ²¹⁾
Cr [*] = 1 x 10 ²⁷ exp (-3.8 eV / kT) cm ⁻³ ²²⁾
Dt = 0.2 exp (-1.2 eV / kT) cm ² s ⁻¹ ²²⁾
Cv [*] = 9.09 x 10 ²³ exp (-2.6 eV / kT) cm ⁻³ ²³⁾
Dv = 2.2 exp (-2 eV / kT) cm ² s ⁻¹ ^{22), 23)}
μ = 7 x 10 ¹⁰ Pa ¹⁸⁾
K = 3.7 x 10 ¹⁰ Pa ¹⁸⁾
γ = 0.31 Jm ⁻² ¹⁸⁾
Ω _p = 4.42 x 10 ⁻²³ cm ³ ¹⁹⁾
Ω _M = 2 x 10 ⁻²³ cm ³ ¹⁹⁾
ν = 0.26 ²⁰⁾

B 回転楕円体析出物の歪みエネルギー (G_σ)

アスペクト比 $\beta \ll 1$ の回転楕円体析出物中のSiO₂ 1分子あたりの歪みエネルギーは(2-3)式で与えられる^{17), 24)} (G_σ の導出過程はAppendix 3に示す)。

$$G_\sigma = \frac{9}{2} \pi \beta \Omega_p \mu \delta^2 \quad (2-3)$$

ここで、 μ はSiの剛性率であり、表2-6に示す値¹⁸⁾が報告されている。一方、 δ はミスフィットと呼び、以下のように定義される量である。

今、体積 V の回転楕円体析出物を考え、その中に N_p 分子の SiO_2 が含まれるとする。 Si 1原子あたりの体積を Ω_M とすると、 $\Omega_p / \Omega_M = 2.21$ である¹⁹⁾から、原子空孔の吸収もしくは格子間Siの放出がないと、大きな歪みが発生し析出反応が進行しなくなる。回転楕円体析出物が N_p 分子の SiO_2 を含むまで成長する間に、 SiO_2 1分子あたり平均 X 個の原子空孔の吸収および Y 個の格子間Siの放出が起こったとすると、 SiO_2 1分子あたり $\Omega_M (1+X+Y)$ の自由体積を供給可能となる。故に、体積 V の回転楕円体析出物に供給可能な全自由体積 V_M は、

$$V_M = N_p \Omega_M (1+X+Y), \quad (2-4)$$

となる。一方、回転楕円体析出物の無歪み体積 V_p は、

$$V_p = N_p \Omega_p, \quad (2-5)$$

である。

ミスフィット δ は(2-6)式で定義される量であり、これに(2-4), (2-5)式を代入することで(2-7)式を得る。

$$(1+\delta)^3 = V_p / V_M. \quad (2-6)$$

$$(1+\delta)^3 = (\Omega_p / \Omega_M) / (1+X+Y) = (\Omega_p / \Omega_M) / (1+Z). \quad (2-7)$$

(2-7)式より $Z=(X+Y)$ の値が得られれば、(2-3)式より歪みエネルギー (G_s) が計算可能となる。 Z を以後、“平均の点欠陥分率”と呼ぶ。

以下、点欠陥輸送理論をもとに“平均の点欠陥分率 Z ”を導出する。 Si 結晶中の酸素析出反応は次式で記述できると仮定する。



ここで、 Si は格子位置のSi原子、 O_i は格子間酸素原子、 V は原子空孔、 I は格子間Si原子を表わし、また、 stress, σ は析出物自身を持つ歪みと析出物が周囲のSi単結晶に形成する歪みを表している。なお、析出物が放出した格子間Si原子による歪みは無視した。また、 x, y は析出反応に伴い消費される原子空孔と放出される格子間Siの個数である。

回転楕円体析出物が N_p 個の SiO_2 を含み、この成長には N_v 個の原子空孔を吸収し、 N_l 個の格子間Si原子が放出されたとする。この析出物がさらに成長し、 $N_p + dN_p$ 個の SiO_2 を含むようになるとき、吸収すべき原子空孔は $N_v + dN_v$ 個となり、放出すべき格子間Si原子は $N_l + dN_l$ 個となる。このとき、 x, y は次式で与えられる。

$$x = dN_v / dN_p, \quad y = dN_l / dN_p. \quad (2-9)$$

一方、 X, Y は(2-10)式で与えられる。

$$X = N_v / N_p, \quad Y = N_l / N_p. \quad (2-10)$$

さて、 x, y は点欠陥の輸送に関係し、(2-11)式で記述することができる (x, y の導出過程はAppendix 4に示す)。

$$x = \frac{2D_v C_v^* (\frac{C_v^\infty}{C_v^*} - \frac{C_v^i}{C_v^*})}{D_o C_o^* (\frac{C_o^\infty}{C_o^*} - \frac{C_o^i}{C_o^*})}, \quad (2-11a)$$

$$y = - \frac{2D_l C_l^* (\frac{C_l^\infty}{C_l^*} - \frac{C_l^i}{C_l^*})}{D_o C_o^* (\frac{C_o^\infty}{C_o^*} - \frac{C_o^i}{C_o^*})}. \quad (2-11b)$$

ここで、 D_j ($j = \text{O}, \text{V}, \text{I}$)は格子間酸素原子 ($j = \text{O}$)、原子空孔 ($j = \text{V}$)および格子間Si原子 ($j = \text{I}$)の拡散定数 (以下同じ)、 C_j^* ($j = \text{O}, \text{V}, \text{I}$)は熱平衡濃度、 C_j^∞ ($j = \text{O}, \text{V}, \text{I}$)は結晶中の

濃度、そして、 C_j^i ($j = O, V, I$) は界面の濃度を意味している。初期の結晶中の原子空孔および格子間Si原子の濃度は不明であるが、ウエハの表面および裏面が点欠陥の供給源になるとすると、表2-6に示す拡散定数^{22), 23)}を用いて800℃では原子空孔は113時間で、一方、格子間Si原子は13.1分でSiウエハの厚さ方向に均一となる。故に、本研究のような長時間熱処理実験においては $C_V^\infty = C_V^*$, $C_I^\infty = C_I^*$ とおくことができる。故に、(2-11)式は(2-12)式のように書き換えられる。

$$x = \frac{2D_V C_V^* (1 - \frac{C_V^i}{C_V^*})}{D_O C_O^* (\frac{C_O^\infty}{C_O^*} - \frac{C_O^i}{C_O^*})}, \quad (2-12a)$$

$$y = - \frac{2D_I C_I^* (1 - \frac{C_I^i}{C_I^*})}{D_O C_O^* (\frac{C_O^\infty}{C_O^*} - \frac{C_O^i}{C_O^*})}. \quad (2-12b)$$

なお、 $z = (x+y)$ を以後、“瞬間の点欠陥分率”と呼ぶ。“瞬間の点欠陥分率 z ”は C_V^i , C_I^i , そして C_O^i の関数となるが、これらの界面濃度は以下のように見積もることができる。

(2-8) 式の酸素析出反応を次の3つの独立した式であらわす。



ここで、 dG_O は格子位置の1個のSi原子(Si)と2個の格子間酸素原子(O_i)が反応して1個の SiO_2 が生成する際の自由エネルギー変化、 dG_V は1個の原子空孔(V)が消滅する際の自由エネルギー変化、および dG_I は格子位置の1個のSi原子(Si)が1個の格子間Si原子(I)となる際の自由エネルギー変化を表している。各反応における自由エネルギー変化は(2-14)式で記述できる（自由エネルギー変化の導出過程はAppendix 5に示す）。

$$dG_O = dN_p [kT \ln(\frac{C_O^*}{C_O^i})^2 + G_\sigma - Z \frac{\partial G_\sigma}{\partial Z} + \frac{\Omega_p \gamma}{R} \beta^{-2/3}], \quad (2-14a)$$

$$dG_V = dN_V [kT \ln(\frac{C_V^*}{C_V^i}) + \frac{\partial G_\sigma}{\partial Z}], \quad (2-14b)$$

$$dG_I = dN_I [kT \ln(\frac{C_I^*}{C_I^i}) + \frac{\partial G_\sigma}{\partial Z}]. \quad (2-14c)$$

局所平衡濃度 C_j^* ($j = O, V, I$) は、 $dG_j = 0$ となる C_j^i として定義される。ここで、 O, V, I が独立に拡散すると仮定している。析出反応は拡散律速なので、 C_j^i は C_j^* とほぼ等しいとおくことができる。故に、(2-14)式で $dG_j = 0$ とおくことで、 C_j^i を求めることができる。なお、 C_j^i は“平均の点欠陥分率 Z ”のみの関数となる。

さて、“平均の点欠陥分率 Z ”の関数として得られた C_j^i ($j = O, V, I$) を(2-12)式に代入することで、“瞬間の点欠陥分率 z ”を Z の関数として得ることができる。

図2-10に800℃ x 200時間後について、 z の Z 依存性を計算した結果を示す。

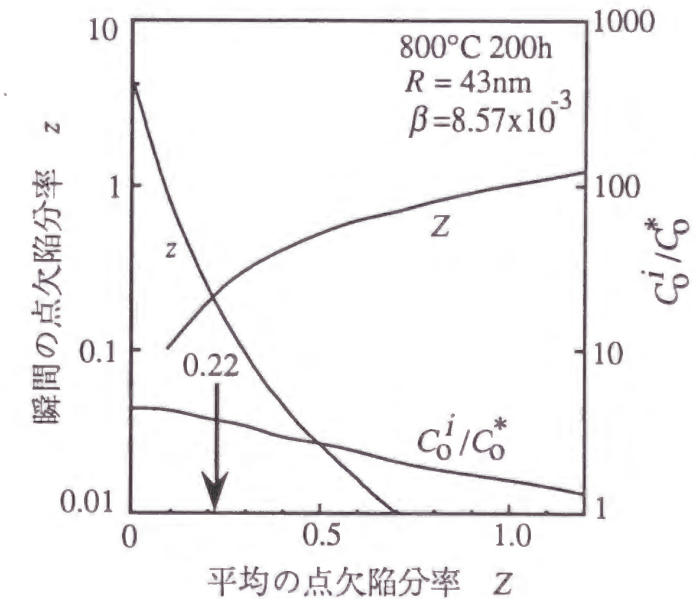


図2-10 “瞬間の点欠陥分率 z ”の“平均の点欠陥分率 Z ”依存性
(800℃ x 200時間後)

計算には表2-6の物性値^{16), 18)-23)}を用いた。また、図中には C_O^i の Z 依存性の計算結果も示してある。図中の矢印は、 $z=Z$ となっている、すなわち析出物が Np から $Np+dNp$ 個の SiO_2 を含むまでに成長する際、ミスフィット δ が変化しない場合の Z の値を示している。 Z の値として $z=Z$ の値を採用すると、この Z の値を(2-7)式に代入することで δ が求まる。さらに、その δ を(2-3)式に代入することで、回転楕円体析出物の歪みエネルギー(G_e)を計算することができる。

C 板状から多面体の集合体への形態変化機構

ここでは、 G_γ と G_e の計算結果をもとに板状から多面体の集合体への形態変化機構を考察する。

図2-11に800℃および900℃における、形態変化前の板状析出物の形態を回転楕円体に近似して計算した、 G_γ と G_e の値を示す。これより、 G_e の値は熱処理時間とともに減少しているものの、形態変化直前の400時間の段階でも $G_e > G_\gamma$ となっていることがわかる。この計算結果は、板状から多面体の集合体への形態変化が界面エネルギーが主要になったためでないことを意味している。すなわち、高温領域で出現する孤立多面体析出物とは形成機構が異なっている。

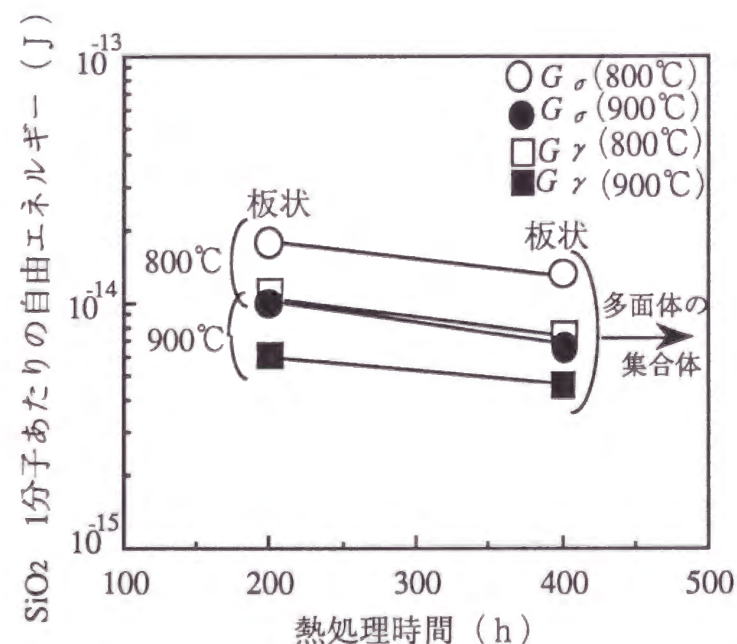


図2-11 板状析出物についての G_γ と G_e の計算結果

以上、 G_γ と G_e の計算結果をもとに板状から多面体の集合体への形態変化機構を考察した。しかしながら、本研究ではこの形態変化は歪みエネルギー(G_e)が界面エネルギー(G_γ)より大きい状態を維持したまま起こっていることを明らかにしたとどまった。この形態変化の可能性として、サイズの大きい板状析出物の形態不安定性などが考えられるが、今のところ詳細は不明であり、今後の課題としたい。

なお、本研究の目的の一つは 2-1節で述べたように、析出末期の酸素析出物の形態を調査することであった。しかしながら、図2-9からわかるように700時間の熱処理後でもまだ酸素は十分過飽和に存在している。析出末期においては、多面体の集合体からさらに何らかの形態へ変化する可能性がある。この析出末期の形態解明にはさらに長時間の熱処理が必要であり、これについても今後の課題としたい。

2-4-2 板状析出物の成長過程

本研究の結果、板状析出物はその対角線長 L および厚さ d が $t^{1/2}$ に比例した3次元成長、すなわち相似成長をすることがわかった。本節では、板状析出物の形態を回転楕円体で近似して、その酸素拡散律速成長を検討する。

A 回転楕円体析出物の酸素拡散律速成長

回転楕円体析出物の拡散律速成長はKobayashi²⁵⁾により検討されている。それによると、回転楕円体析出物が相似成長する時、長軸 $L/2$ と短軸 $d/2$ は(2-15)式で与えられる(酸素析出物サイズの時間依存性の導出過程はAppendix 6に示す)。

$$L/2 = \left[\frac{2 \Omega_p}{\pi \beta} D_O (C_O^\infty - C_O^i) t \right]^{1/2}, \quad (2-15a)$$

$$d/2 = \left[\frac{2 \beta \Omega_p}{\pi} D_O (C_O^\infty - C_O^i) t \right]^{1/2}. \quad (2-15b)$$

(2-15)式により、回転楕円体析出物の長軸 $L/2$ と短軸 $d/2$ を計算することができる。

B 実験結果との比較

図2-12 (a), (b) において、(2-15)式による計算値を板状析出物についての実験値と比較した。

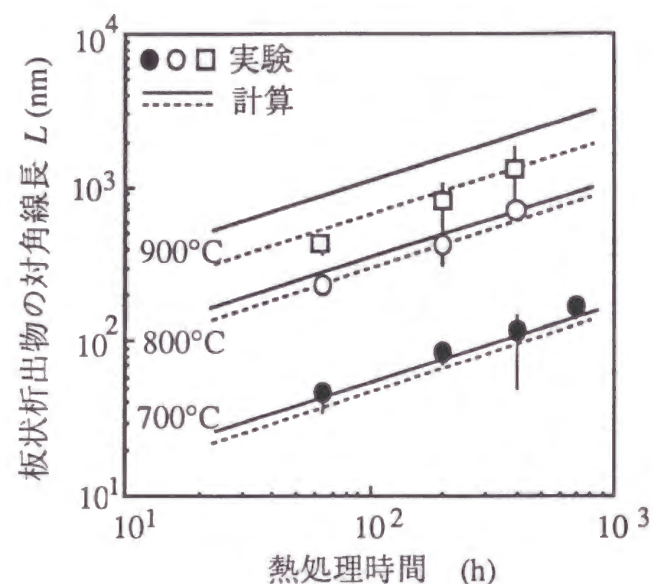


図2-12 (a) 対角線長 L の実験値と計算値の比較

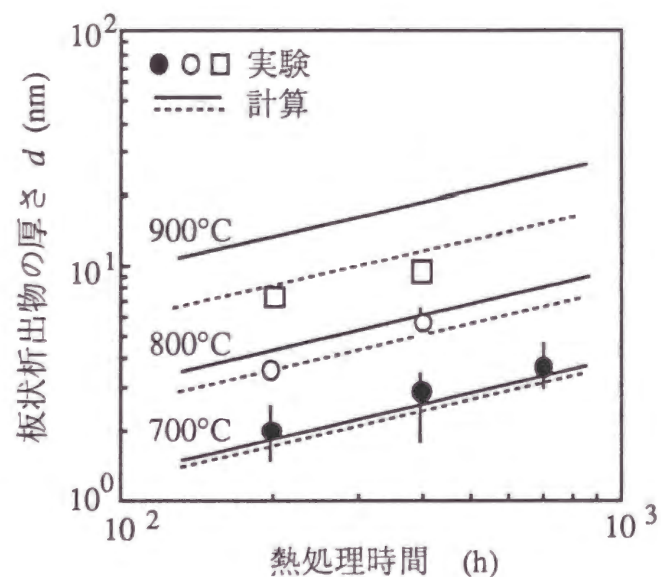


図2-12 (b) 厚さ d の実験値と計算値の比較

図中の実線は、表2-6に示すCraven¹⁰⁾による酸素の熱平衡濃度を採用し、 Co^{∞} と β の値として200時間後の実験値を採用した場合の計算値である。一方破線は、採用する値が

計算値に及ばず効果を見積もるために、表2-6に示すHrostowskiら²⁰⁾による酸素の熱平衡濃度を採用し、 β の値として200時間後の実験値のうちの最大値を採用した場合の計算値を示している。また、 Co^i の値は、たとえば800°Cにおいては図2-10に示す Co^i の z 依存性の計算結果において、 $z=Z$ となる時の値、すなわち $Co^i=3.5Co^{\circ}$ とした。同様に、700°Cにおいては $Co^i=15Co^{\circ}$ 、900°Cにおいては $Co^i=2.3Co^{\circ}$ とした。

これより、700°Cおよび800°Cにおいては計算値は採用した物性値等の影響をあまり受けず、実験値と良い一致を示している。一方、900°Cにおいては、両計算値は大きな違いがある。これは、900°Cにおいては酸素の過飽和度が低下したため、(2-15)式における Co^i の値が計算に大きく寄与し、 Co^i の値は(2-14a)式から酸素の熱平衡濃度の値により変化するためである。しかしながら、Hrostowskiら²⁰⁾による値を採用した計算値は実験値と近い値になっている。故に、900°Cにおいても誤差範囲内で計算値は実験値と一致しているといえる。

以上の結果から、板状析出物の成長過程は、回転楕円体析出物の酸素拡散律速成長モデルにより説明可能であることがわかった。

2-5 第2章のまとめ

第2章では、低温（700-900°C）熱処理による酸素析出物の形態と成長過程を研究した。CZ-Siウエハに700°C、800°Cおよび900°C熱処理を64時間から700時間まで施し、形成された酸素析出物の形態をTEM法とHRTEM法により調査した。さらに、板状析出物の成長過程をその対角線長および厚さを測定することにより再検討した。

その結果、800°Cおよび900°Cにおいて、400から700時間の熱処理中に析出物の形態が板状から多面体の集合体に変化することを初めて見出した。なお、700°Cにおいては700時間まで析出物の形態は板状に保たれていた。板状から多面体の集合体への形態変化を説明するために、析出物による界面エネルギー（ G_{γ} ）と歪みエネルギー（ G_{σ} ）を計算した。その結果、この形態変化は歪みエネルギー（ G_{σ} ）が界面エネルギー（ G_{γ} ）より優勢な状態を保ったまま起こっていることがわかった。

一方、板状析出物の成長は、対角線長、厚さともに $t^{1/2}$ 則に従った3次元成長であることもわかった。この成長は、回転楕円体析出物の酸素拡散律速成長モデルにより説明できることを示した。

参考文献

- 1) T.Y.Tan and W.K.Tice : Philos. Mag., 34 (1976) 615.
- 2) D.M.Maher, A.Staudinger and J.R.Patel : J. Appl. Phys., 47 (1976) 3813.
- 3) K.Tempelhoff, F.Spiegelberg, R.Gleichmann and D.Wruck : phys. stat. sol., (a) 56 (1979) 213.
- 4) P.Gaworzewski, E.Hild, F.G.Kirscht and L.Vecsernyes : phys. stat. sol., (a) 85 (1984) 133.
- 5) K.Yasutake, M.Umeno and H.Kawabe : phys. stat. sol., (a) 83 (1984) 207.
- 6) F.A.Ponce and S.Hahn : Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 31 (1984) 153.
- 7) H.Bender : phys. stat. sol., (a) 86 (1984) 245.
- 8) W.A.Tiller, S.Hahn and F.A.Ponce : J. Appl. Phys., 59 (1986) 3255.
- 9) H.L.Tsai : Semiconductor Silicon 1986, Vol.86-4, eds. H.R.Huff, B.Kolbesen and T.Abe, (The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1986) p.790.
- 10) Z.G.Xiao, X.W.Lin, G.Z.Liu, T.Ko and L.C.Qin : J. Mater. Sci., 24 (1989) 3573.
- 11) 青木茂 : 日本金属学会誌、56 (1995) 494.
- 12) K.Wada, N.Inoue and K.Kohra : J. Cryst. Growth, 49 (1980) 749.
- 13) K.Sueoka, N.Ikeda, T.Yamamoto and S.Kobayashi : Mater. Sci. Forum, Vol.117-118 (1993) 523.
- 14) K.Sueoka, N.Ikeda, T.Yamamoto and S.Kobayashi : J. Appl. Phys., 74 (1993) 5437.
- 15) J.W.Christian : The Theory of Transformation in Metals and Alloys, 2nd ed. (Pergamon press, 1975) Part I, p.525.
- 16) R.A.Craven : Semiconductor Silicon 1981, Vol.81-5, eds. H.R.Huff, J.Kriegler and Y.Takeishi, (The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1981) p.254.
- 17) J. Burke : The Kinetics of Phase Transformations in Metals, (Pergamon Press, 1965) p.136.
- 18) J.Vamhellemont and C.Claeys : J. Appl. Phys., 62 (1987) 3960.
- 19) W.A.Tiller and S.Oh : J. Appl. Phys., 64 (1988) 375.
- 20) S.M.Hu : Appl. Phys. Lett., 48 (2) (1986) 115.
- 21) J.C.Mikkelsen : Appl. Phys. Lett., 40 (1982) 336.
- 22) F.F.Morehead : Mater. Res. Soc. Stmp. Proc., Vol.104 (1988) 99.
- 23) J.A.Van Vechten : Phys. Rev., B 33 (1986) 2674.

24) M.Schrems, P.Ponbratz, M.Budil, H.W.Potzl, J.Hage, E.Guerrero and D.Huber : Semiconductor Silicon 1990, Vol.90-7, eds. H.R.Huff, K.G.Barracclough and J.Chikawa, (The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1990) p.144.

25) 小林純夫 : 私信.

26) H.J.Hrostowski and R.H.Kaiser : J. Phys. Chem. Solids, 9 (1959) 214.

第3章 低温(900℃)+高温(1100℃)熱処理による酸素析出物の形態変化

3-1 序（従来の研究と問題点）

高温熱処理によりCZ-Siウエハ中に形成される酸素析出物の形態については、1970年代終わり頃から研究が開始され、非常に多くの報告がなされている^{1)~10)}。表3-1に従来の研究を発表年度順に整理した。

表3-1 高温熱処理による酸素析出物の形態に関する従来の研究

著者	熱処理条件	形態	観察手法	年
Yang et al. ¹⁾	1150℃ x (16-60)時間 (O ₂)	孤立多面体 ^a	TEM	1978
Shimura et al. ²⁾	1100℃以上の温度 (O ₂)	孤立多面体 ^a	TEM	1980
Gaworzewski et al. ³⁾	1275℃ x 2時間 (H ₂)	孤立多面体 ^a	TEM, FT-IR	1984
Yasutake et al. ⁴⁾	1100℃ x 40時間 (真空)	孤立多面体 ^a	TEM	1984
Ponce et al. ⁵⁾	700℃ x 100時間 + 1200℃ x 64時間 (O ₂)	孤立多面体	HRTEM	1984
Bender et al. ⁶⁾	(550-1000℃) x (3-100)時間 + (1000-1150℃) x (1/6-50)時間 (N ₂)	孤立多面体 ^b	HRTEM	1984
Tiller et al. ⁷⁾	700℃ x 100時間 + 1200℃ x 64時間 (O ₂)	孤立多面体	HRTEM	1986
Tsai ⁸⁾	750℃ x 4時間 + 1050℃ x 16時間	孤立多面体	TEM	1986
Hasebe et al. ⁹⁾	800℃ x 120時間 + 1000℃ x 1,4時間(N ₂)	孤立多面体	HRTEM	1991
青木茂 ¹⁰⁾	1100℃ x 58時間 (O ₂)	孤立多面体 ^b	TEM	1992

a 正八面体

b 正八面体と十四面体が混在

これより、1000℃から1275℃の温度領域でかつ約60時間まで、酸素析出物の形態は孤立多面体であることがわかる。また、この孤立多面体析出物は一般に数枚のSi {111}面および{100}面で囲まれているが、八つの{111}面で囲まれた正八面体をしているもの^{1),4),6),10)}や、八つの{111}面および六つの{100}面で囲まれた十四面体をしているもの^{6),10)}も報告されている。

ところで、従来の研究において、低温前処理を含む実験の結果も数件報告されている⁷⁾⁹⁾。これらの低温+高温の2段階熱処理においても、高温後処理温度が1000℃以上では孤立多面体が観察されている。第2章の研究から、900℃以下の前処理では板状析出物しか生じない。従って、後処理の過程で、板状析出物が孤立多面体になると予想される。また、この形態変化はBender⁶⁾あるいはHasebeら⁹⁾のHRTEM観察により確認されている。しかしながら、この形態変化の機構の詳細については十分にわかっていない。すでに述べたようにTillerら⁷⁾の理論によると、高温では界面エネルギー (G_f) が主要となり形態は孤立多面体となる。それゆえ、形態変化前の板状の段階で $G_f > G_s$ となっている必要があるが、 G_f と G_s の大小関係は不明である。

さらに、孤立多面体析出物が周囲に形成する歪みについても明確になっていない。たとえば、Yangら¹⁾およびShimuraら²⁾は、析出物の周囲にパンチアウト転位を観察している。これに対し、析出物周囲の歪みは非常に小さいという報告⁵⁾⁷⁾も多い。転位や歪みの存在は、汚染重金属の捕獲を促進すると考えられており、析出物による転位の発生機構についてはさらなる研究が必要である。

孤立多面体析出物に関して残されているもう一つの問題は、その成長過程である。成長過程についてはYangら¹⁾の報告が唯一であり、彼等の結果では孤立多面体析出物は時間 t の $1/2$ 乗に比例した成長をする。また、その形態を球で近似し、界面濃度を熱平衡濃度とおくことで、成長過程を定性的に説明している。これに対し、第2章で述べた点欠陥輸送理論を孤立多面体析出物に適用することで、その界面濃度を見積もることができ、その値を用いて成長過程を定量的に説明できる可能性がある。

以上の点から、本研究ではCZ-Siウエハに低温 (900℃) 前熱処理を1-64時間の範囲で時間を変えて施し、さらに高温 (1100℃) 後熱処理を1-16時間の範囲で時間を変えて施した。そして、析出物が板状から孤立多面体へ形態変化する過程をTEM法とHRTEM法により詳細に観測した^{11),12)}。また、析出物からの転位の発生機構についても調査した。さらに、孤立多面体析出物の成長過程をその辺長を測定することにより再検討した¹³⁾。

なお、孤立多面体析出物の結晶構造は、Ponceら⁵⁾およびBenderら⁶⁾が、1984年にHRTEM観察により非晶質であると結論しており、この結果は広く認められている。

3-2 実験

表3-2の仕様を持つ4枚のSiウエハを、1本のCZ-Siインゴットのほぼ同一部から抽出した。次に、各ウエハをそれぞれ4分割し、16個の試料とした。そして各試料に表3-3に示す熱処理をN₂雰囲気中で施した。そして、熱処理後の各試料の格子間酸素濃度をFT-IRで室温測定した。

表3-2 実験に用いたウエハの仕様

直径	6インチ
面方位	(100)
比抵抗	9-12 Ω cm (P型、Bドーピング)
初期格子間酸素濃度	$(15.85 \pm 0.05) \times 10^{17}$ atoms/cm ³

表3-3 熱処理条件

前処理条件	後処理条件
900℃ x 1時間	1100℃ x 1、4、8、16時間
900℃ x 4時間	1100℃ x 1、4、8、16時間
900℃ x 16時間	1100℃ x 1、4、8、16時間
900℃ x 64時間	1100℃ x 1、4、8、16時間

TEMサンプルは上記各試料について[011], [001]方向観察用の2種類を作製した。サンプル作製は機械的研磨およびイオンミリング法により行なった。

観察方向と調査内容の関係は次のとおりである。

1. [011]方向 (HRTEM法) : 酸素析出物の形態
2. [001]方向 (2ビーム明視野法) : 酸素析出物の形態および転位の有無
(ウィークビーム法) : 孤立多面体析出物の辺長

なお、[011]方向観察は加速電圧400kVで、[001]方向観察は加速電圧200kVで行なった。

3-3 実験結果

3-3-1 酸素析出物の形態の熱処理条件依存性

A 900℃ x 1時間前処理

900℃ x 1時間前処理を施し、さらに1100℃ x 1から16時間の後処理を施した試料中には、転位を発生していない孤立多面体析出物のみが観察された。典型的なTEM明視野像を図3-1に示す。

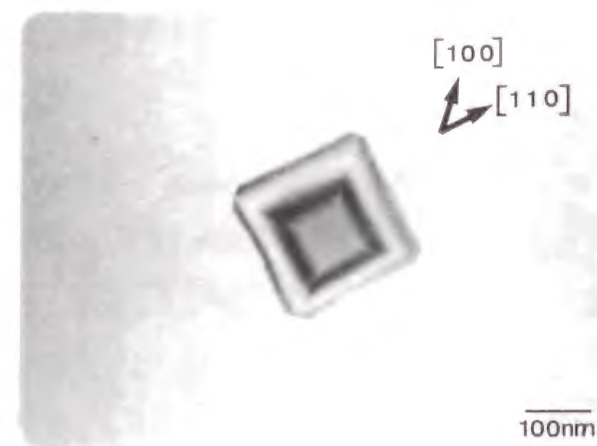


図3-1 900℃ x 1時間+1100℃ x 16時間後の孤立多面体析出物の明視野像

析出物は周囲をSiの {111} 面で囲まれたほぼ正八面体をしており、歪みコントラストを呈していない。酸素析出物は、900℃ x 1時間前処理の場合には、1100℃ x 1時間の後処理中に板状から孤立多面体への形態変化を完了してしまったと考えられる。

B 900℃ x 4時間前処理

900℃ x 4時間前処理の場合には、板状から孤立多面体への形態変化が観察された。まず、1100℃ x 1時間後処理後には、転位を発生していない板状析出物と、転位を発生した板状析出物とが観察された。各々のTEM明視野像を図3-2 (a)と(b)に示す。

1100℃ x 4時間後処理後には2種類の酸素析出物が観察された。図3-3(a)と(b)に各々のTEM明視野像を示す。図3-3(a)の酸素析出物の形態は孤立多面体であり、転位を発生していない。また、析出物の周囲には歪みコントラストが見られる。一方、図3-3(b)の酸素析出物の形態は板状であり、転位を発生している。また、その厚さは1100℃ x 1時間後の板状析出物の厚さと比較して増加している。

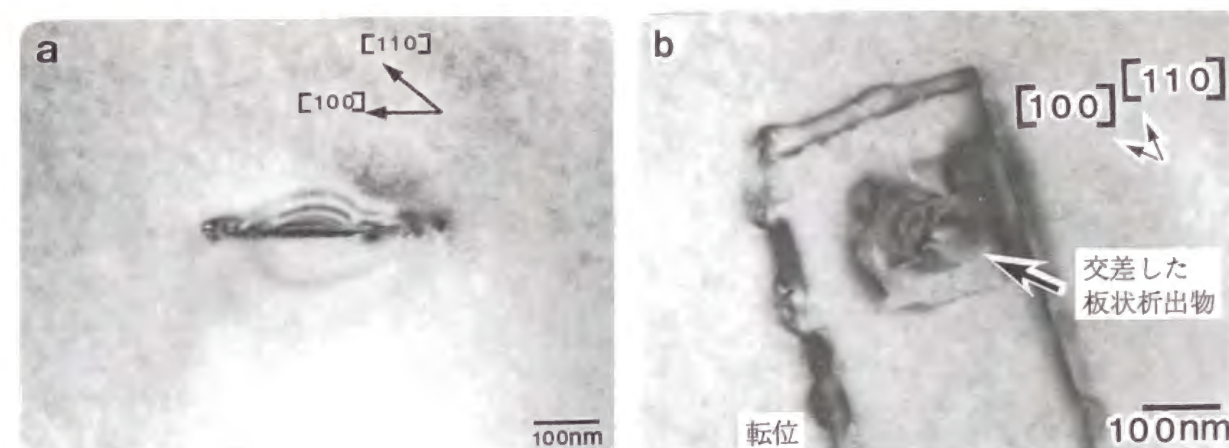


図3-2 900℃ x 4時間+1100℃ x 1時間後の板状析出物のTEM明視野像
((a)転位を伴わない析出物、および(b)転位を伴う析出物))

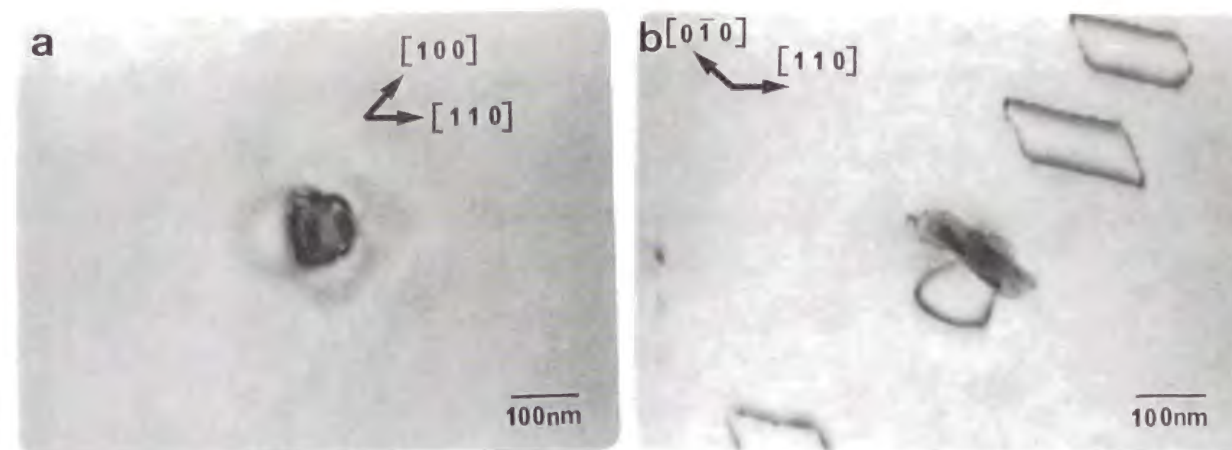


図3-3 900℃ x 4時間+1100℃ x 4時間後の酸素析出物のTEM明視野像
((a)転位を伴わない孤立多面体析出物、および(b)転位を伴う板状析出物))

1100℃ x 8時間後処理後にも2種類の酸素析出物が観察された。図3-4(a)と(b)に各々のTEM明視野像を示す。図3-4(a)の酸素析出物の形態は孤立多面体であり、転位を発生していない。また、析出物周囲の歪みは、1100℃ x 4時間後の孤立多面体析出物周囲の歪みと比較して小さくなっている。一方、図3-4(b)の酸素析出物の形態は板状から孤立多面体に移行中とみられる形態をしており（以後”板状/孤立多面体”と記す）、周囲に転位を発生している。

1100℃ x 16時間後処理後にも2種類の酸素析出物が観察された。図3-5(a)と(b)に各々のTEM明視野像を示す。図3-5(a)の酸素析出物の形態は孤立多面体であり、転位を発生していない。また、析出物周囲の歪みは非常に小さくなっている。一方、図3-5(b)の酸素析出物の形態は孤立多面体であり、転位を発生している。

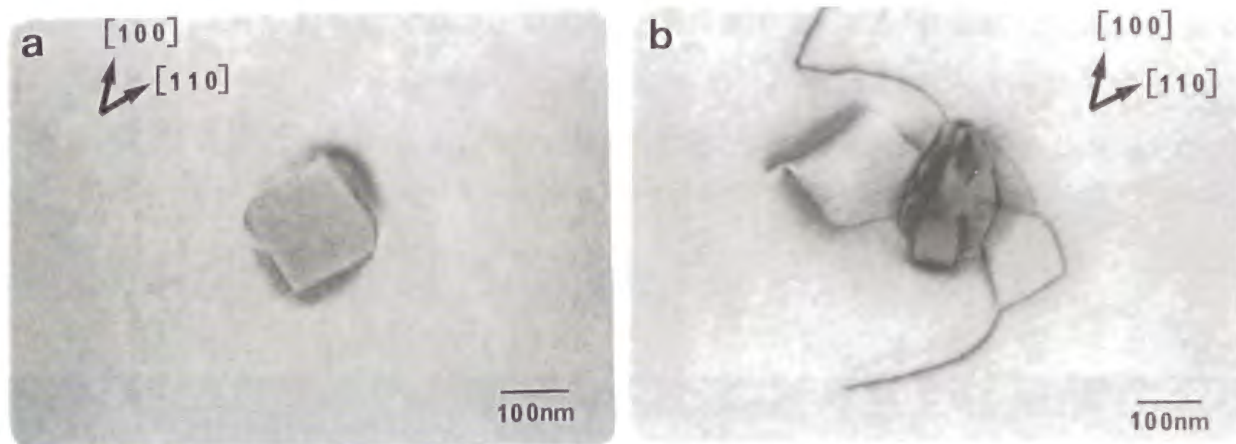


図3-4 900℃ x 4時間+1100℃ x 8時間後の酸素析出物のTEM明視野像
((a)転位を伴わない孤立多面体析出物、および(b)転位を伴う析出物))

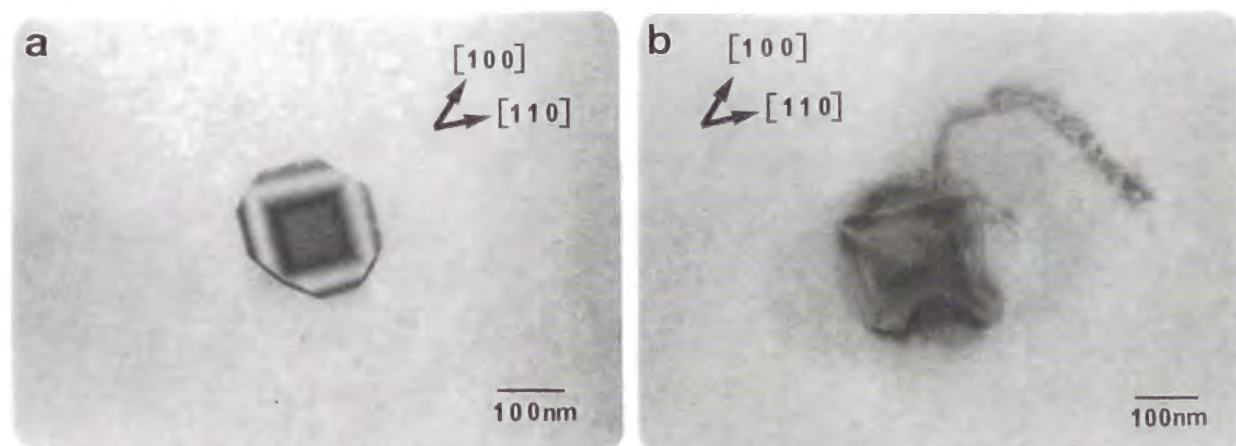


図3-5 900℃ x 4時間+1100℃ x 16時間後の酸素析出物のTEM明視野像
((a)転位を伴わない孤立多面体析出物、および(b)転位を伴う孤立多面体析出物))

C 900℃ x 16時間前処理

900℃ x 16時間前処理を施し、さらに1100℃ x 1から8時間の後処理を施した試料中には、板状析出物のみが観察された。また、1100℃ x 16時間後処理後の酸素析出物の形態は板状/孤立多面体であった。なお、観察されたすべての酸素析出物は転位を発生していた。これより、酸素析出物は、900℃ x 16時間前処理の場合には、1100℃ x 16時間以上の後処理で孤立多面体へ形態変化する。

D 900℃ x 64時間前処理

900℃ x 64時間前処理を施し、さらに1100℃ x 1から16時間の後処理を施した試料中に存在した酸素析出物の形態は、多面体の集合体であった。典型的な酸素析出物の粒子像を図3-6に示す。各多面体は、周囲をSiの {111} 面および {100} 面で囲まれている。また、観察されたすべての酸素析出物は転位を発生していた。

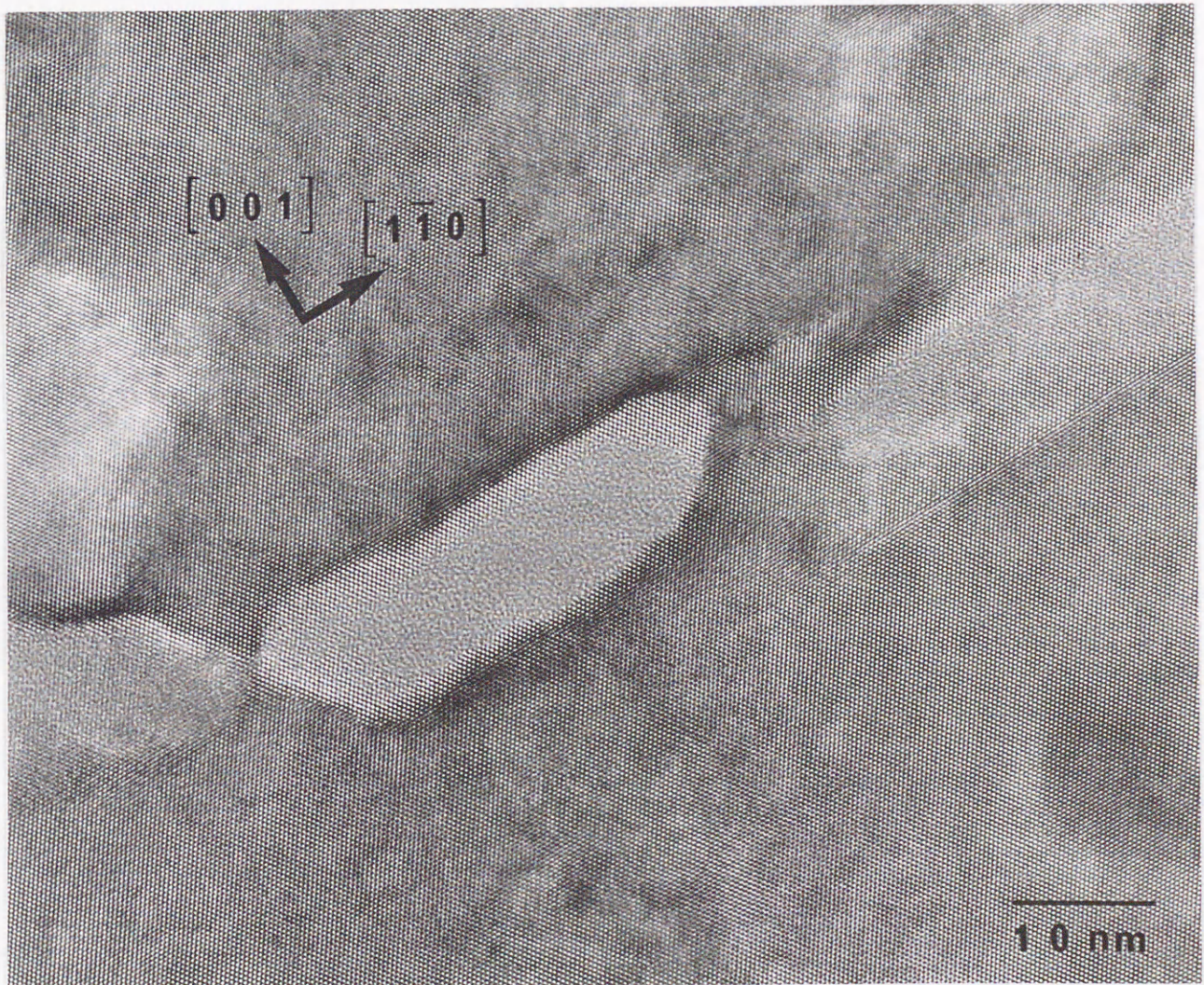


図3-6 900℃ x 64時間+1100℃ x 1時間後の酸素析出物の粒子像

表3-4に本研究により明らかになった、酸素析出物の形態の熱処理時間依存性をまとめると、析出物による転位の発生の有無も示す。

表3-4 酸素析出物の形態の熱処理時間依存性

前処理条件	後処理 (1100℃) 時間				転位
	1時間	4時間	8時間	16時間	
900℃ x 1時間	孤立多面体	孤立多面体	孤立多面体	孤立多面体	無
900℃ x 4時間	板状	孤立多面体	孤立多面体	孤立多面体	無
	板状	板状	板状/孤立多面体 ^a	孤立多面体	有
900℃ x 16時間	板状	板状	板状	板状/孤立多面体 ^a	有
900℃ x 64時間	多.集合体 ^b	多.集合体 ^b	多.集合体 ^b	多.集合体 ^b	有

a 板状から孤立多面体へ移行中の形態

b 多面体の集合体

3-3-2 孤立多面体析出物の成長過程

前節の結果から、900℃ x 1または4時間の前処理を施した試料中において、1100℃後処理後に孤立多面体析出物が観察された。ここでは、孤立多面体析出物の形態を八つのSi {111} 面で囲まれた正八面体とみなし、その辺長をウィークビーム像から測定した。図3-7に孤立多面体析出物の辺長 S の熱処理時間依存性を示す。

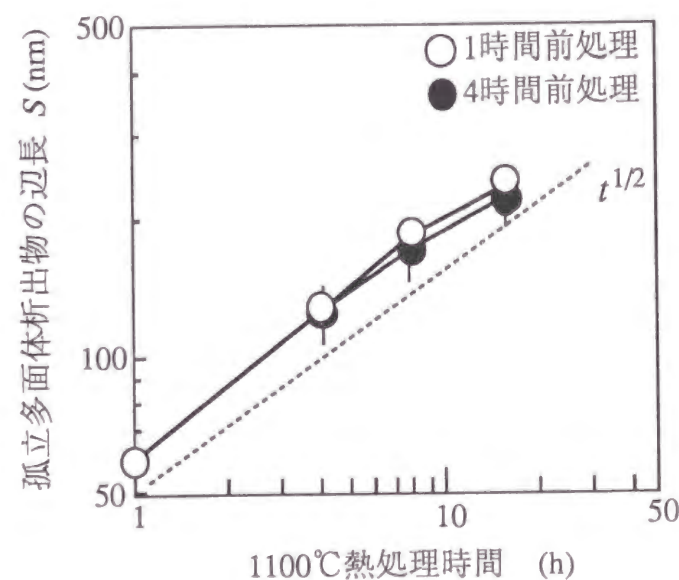


図3-7に孤立多面体析出物の辺長 S の熱処理時間依存性

これより、辺長 S はほぼ熱処理時間 t の $1/2$ 乗則に従っていることがわかる。この結果はYangら¹⁾の実験結果と一致する。表3-5に析出物のサイズ L 、 d 、 S 、密度 N および格子間酸素濃度 $Co^\infty(t)$ の測定結果をまとめる。サイズは900℃ x 1時間前処理については3個の析出物の平均値であり、900℃ x 4-16時間前処理については10個の析出物の平均値である。また、測定誤差は L について高々約100nm、 d について高々約1nm(1時間前処理)あるいは高々約10nm(4-16時間前処理)、 S については図3-7に示す通りであり、 $Co^\infty(t)$ については約 $0.05 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ である。

表3-5 酸素析出物のサイズ L 、 d 、 S 、密度 N および格子間酸素濃度 $Co^\infty(t)$ の測定結果

1100℃ 時間	1時間	900℃前処理時間 4時間	16時間	64時間
1h $Co^\infty(10^{17} \text{ cm}^{-3})$	15.65	15.70	15.10	13.85
L (nm)		200nm ^a 280nm ^b	350nm	
d (nm)		10nm ^a 3.5nm ^b	7nm	
S (nm)	60nm			
R (nm)	30nm	37nm 32nm	48nm	
N (cm^{-3})	5×10^7	5×10^7	5×10^7	5×10^7
4h $Co^\infty(10^{17} \text{ cm}^{-3})$	15.35	14.90	13.80	12.30
L (nm)			230nm ^b 380nm	
d (nm)			28nm ^b 15nm	
S (nm)	130nm	130nm ^a		
R (nm)	63nm	63nm 57nm	65nm	
N (cm^{-3})	3×10^8	3×10^8	3×10^8	3×10^8
8h $Co^\infty(10^{17} \text{ cm}^{-3})$	15.10	13.60	11.85	10.45
L (nm)			380nm	
d (nm)			45nm	
S (nm)	190nm	170nm ^a		
R (nm)	92nm	85nm	94nm	
N (cm^{-3})	3×10^8	3×10^8	3×10^8	3×10^8
16h $Co^\infty(10^{17} \text{ cm}^{-3})$	14.20	11.25	10.15	7.70
S (nm)	230nm	220nm ^a 220nm ^b		
R (nm)	115nm	110nm 110nm		
N (cm^{-3})	3×10^8	3×10^8	3×10^8	3×10^8

a 転位を伴わない、 b 転位を伴う、 L 、 d 、 S 、 R については図3-8参照



図3-8 L 、 d 、 S 、 R についての説明図

3-4 考察

3-4-1 板状から孤立多面体への形態変化

本研究の結果、表3-4に示すように、900℃ x 4時間の前処理を施した試料においてのみ、1100℃ x 1-16時間後処理中に板状から孤立多面体への形態変化が確認された。また、この前処理時間の場合、転位を発生していない析出物と転位を発生した析出物の2種類の存在が確認された。3-4-3節で述べるが、1100℃後処理においては、両析出物の成長過程は区別して考えることができる。そこで、ここでは、900℃ x 4時間の前処理を施した試料中の、転位を発生していない析出物の形態変化機構を考察する。

転位を発生していない析出物の形態は1100℃ x 1時間後には板状であるが、4時間後に孤立多面体に変化し、さらに16時間までその形態を維持した。第2章で述べたように、Tillerら⁷⁾の考察によると、酸素析出物の形態は界面エネルギー (G_γ) と歪みエネルギー (G_σ) により決定される。 $G_\sigma > G_\gamma$ の場合、析出物の形態は G_σ を下げるため板状になり、一方 $G_\gamma > G_\sigma$ の場合、表面積最小の球状析出物が形成されることになる。実際には、低界面エネルギー面であるSiの {111} 面や {100} 面で囲まれた孤立多面体となる。それゆえ、板状から孤立多面体への形態変化前、すなわち1100℃ x 1時間後の板状析出物について G_γ が主要となっているならば、板状析出物は孤立多面体へ形態変化すると考えられる。また、形態変化後の析出物の形態は1100℃ x 4-16時間まで孤立多面体を維持した。これについても1100℃ x 4-16時間の間で $G_\gamma > G_\sigma$ が成立していれば、形態は孤立多面体を維持すると考えられる。

そこで、900℃ x 4時間の前処理の試料中で転位を発生していない析出物について、1100℃後熱処理後の G_γ と G_σ を計算し、両者の値を比較した。板状析出物についての G_γ と G_σ の導出過程は第2章で示したので、ここでは孤立多面体析出物についての G_γ と G_σ の導出過程を示す。その際、計算を容易にするために、辺長 S の孤立多面体析出物の形態を、同一体積の球 (半径 R) で近似する。

A 球状析出物の界面エネルギー (G_γ)

球状析出物中のSiO₂ 1分子あたりの界面エネルギーは(3-1)式で与えられる (G_γ の導出過程はAppendix 2 に示す)。

$$G_\gamma = \frac{3\Omega\gamma}{R} \quad (3-1)$$

ここで、 γ は界面エネルギー、 R は球状析出物の半径であり、 Ω はSiO₂ 1分子の歪み体積である。 Ω は(3-2)および(3-3)式で与えられる。

$$\Omega = \Omega_p \left(\frac{1+\varepsilon}{1+\delta} \right)^3, \quad (3-2)$$

$$\varepsilon = \frac{\delta}{1+(4\mu/3K)} \quad (3-3)$$

ここで、 K はSiO₂ の体積弾性率であり、 μ はSiの剛性率である。 γ 、 K 、および μ については表2-6に示す値が報告されている。故に、(3-2)および(3-3)式中のミスフィット δ を見積もることができれば、球状析出物の界面エネルギー (G_γ) を計算することができる。 δ は次節において計算する。

B 球状析出物の歪みエネルギー (G_σ)

球状析出物中のSiO₂ 1分子あたりの歪みエネルギーは(3-4)式で与えられる^{15,16)} (G_σ の導出過程はAppendix 3 に示す)。

$$G_\sigma = 6\Omega\mu\varepsilon\delta \quad (3-4)$$

ここで、 ε は(3-3)式で定義される量である。(3-4)式から、 G_σ についても δ の値が見積もることができれば計算することができる。

さて、 δ の値であるが、球状析出物についてもその導出過程は回転楕円体析出物の場合と同一である。すなわち、まず”瞬間の点欠陥分率 z ” を”平均の点欠陥分率 Z ” の関数として求め、次に析出反応が定常状態になっている ($z = Z$) と仮定して Z の値を求める。最後に Z の値を(2-7)式に代入することにより、 δ の値を求めることができる。

なお、析出物の形態が球状であっても、第2章の(2-4)から(2-13)式はそのまま適用できる。球状析出物については(2-14)式が(3-5)式のように書き換えられる（自由エネルギー変化の導出過程はAppendix 5に示す）。

$$dG_O = dN_p \left[kT \ln \left(\frac{C_O^*}{C_O^i} \right)^2 + G_\sigma - Z \frac{\partial G_\sigma}{\partial Z} + \frac{2\Omega\gamma}{R} - \frac{3\gamma}{R} \frac{\partial \Omega}{\partial Z} Z \right], \quad (3-5a)$$

$$dG_V = dN_V \left[kT \ln \left(\frac{C_V^*}{C_V^i} \right) + \frac{\partial G_\sigma}{\partial Z} + \frac{3\gamma}{R} \frac{\partial \Omega}{\partial Z} \right], \quad (3-5b)$$

$$dG_I = dN_I \left[kT \ln \left(\frac{C_I^i}{C_I^*} \right) + \frac{\partial G_\sigma}{\partial Z} + \frac{3\gamma}{R} \frac{\partial \Omega}{\partial Z} \right]. \quad (3-5c)$$

C 形態変化機構

ここでは、 G_γ と G_σ の計算結果をもとに板状から孤立多面体への形態変化機構を考察する。

図3-9に900℃ x 4時間前処理の場合の、転位を発生していない酸素析出物について計算した G_γ と G_σ の値を示す。

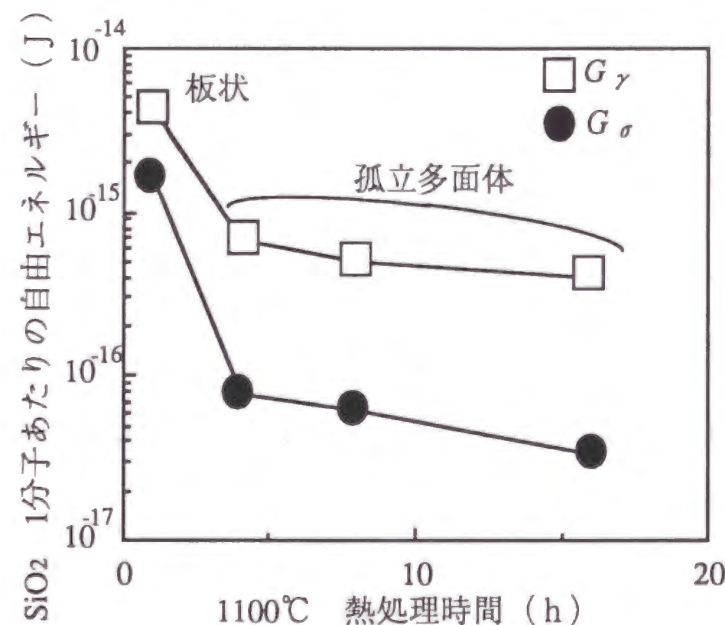


図3-9 G_γ と G_σ の計算結果（900℃ x 4時間前処理）

ここで、1100℃ x 1時間後の板状析出物についてはその形態を回転楕円体で近似して、また、1100℃ x 4-16時間後の孤立多面体析出物についてはその形態を球で近似して計算した。

まず、1100℃ x 1時間後の板状析出物についての計算結果に注目すると、 $G_\gamma > G_\sigma$ となっていることがわかる。この結果は、孤立多面体への形態変化前に界面エネルギーが主要になっていることを意味している。すなわち、高温における板状から孤立多面体への形態変化はTillerらのモデルで説明できる。故に、この形態変化機構は低温で長時間熱処理後に見られた板状から多面体の集合体への形態変化機構とは異なっている。

次に、1100℃ x 4-16時間後の孤立多面体析出物についての計算結果に注目すると、この熱処理時間の間で $G_\gamma > G_\sigma$ の関係が維持されていることがわかる。すなわち、界面エネルギーが主要になっており、これが1100℃ x 4-16時間の間で形態が孤立多面体を維持した理由であると考えられる。また、本研究の結果、図3-3(a)、3-4(a)および3-5(a)に示すように、孤立多面体析出物周囲の歪みは1100℃ x 4-16時間の間で時間とともに減少することがわかった。この熱処理時間の間で G_σ の値に注目すると、熱処理時間とともに G_σ の値は減少していることがわかる。すなわち1100℃熱処理とともに歪みが減少することになり、この計算結果は実験結果をよく説明する。

最後に、板状から孤立多面体への形態変化の900℃前処理時間依存性について考察する。表3-4より、900℃ x 1、4、および16時間前処理の場合には、1100℃後処理中に孤立多面体析出物が形成される。しかしながら、板状から孤立多面体への形態変化は900℃前処理時間とともに遅れている。すなわち、1時間前処理の場合には、1100℃ x 1時間の後処理中に形態変化を完了している。4時間前処理の場合には、転位を発生していない析出物は1100℃ x 4時間後に形態変化を完了し、転位を発生した析出物は1100℃ x 16時間後に形態変化を完了している。そして、16時間前処理の場合には、1100℃ x 16時間以上の後処理で形態を変化する。この形態変化の前処理時間依存性は、900℃前処理により形成された板状析出物のサイズに起因すると考えられる。すなわち、900℃前処理時間が長いほど板状析出物のサイズは増加し、サイズが大きいほど界面エネルギーが主要になるのに長い時間を要するのだと考えられる。なお、4時間前処理の場合に、転位を発生した析出物が、転位を発生していない析出物と比較して形態変化が遅れたのは、転位を発生した析出物の方が形態変化前のサイズが大きかったためであると考

えられる。これについては、3-4-3節で詳細を述べる。

3-4-2 板状から多面体の集合体への形態変化

本研究の結果、900℃ x 64時間前処理を施した試料中に存在した酸素析出物の形態は、多面体の集合体であった。この形態は、第2章において、900℃ x 700時間の熱処理後に観察された析出物の形態（図2-7）と類似している。すでにこの形態変化は、 $G_f < G_s$ を維持したまま起こることを示した。

900℃ x 64時間前処理により形成された板状析出物は、900℃ x 1-16時間前処理により形成された板状析出物よりサイズが大きかったはずである。そのため、1100℃後処理において界面エネルギーが主要になる前に多面体の集合体に変化してしまったのだと考えられる。1100℃後処理を16時間以上行うことにより界面エネルギーが主要となり、多面体の集合体から孤立多面体へとさらに形態変化する可能性が考えられるが、これについては今後の課題としたい。

3-4-3 転位の発生機構

3-4-1節において、転位を発生していない酸素析出物の周囲の歪みは、1100℃熱処理時間とともに減少することを示した。この結果は、900℃前処理中に形成された板状析出物が転位を発生していなければ、1100℃後処理において転位を発生する必要がないことを意味している。すなわち、表3-4から、転位は900℃ x 4時間以上の熱処理を受けた板状析出物から発生していることになる。とくに、900℃ x 4時間前処理後には、転位を発生した板状析出物と、転位を発生していない板状析出物とが混在していたと考えられる。また、1100℃後処理において転位はあらたに発生しないことから、両析出物の成長過程は区別して議論できることになる。

900℃ x 4時間前処理後に形成された板状析出物の対角線長 L (4時間)は、転位を発生する臨界サイズにほぼ一致すると考えられる。対角線長 L (4時間)は、第2章で実測した900℃ x 64-700時間の L の結果から推定できる。板状析出物の成長が4時間の場合も $t^{1/2}$ 則に従うと仮定すると、 L (4時間)~110nmとなる。 L の値がこれ以上になると転位が発生すると考えられる。この板状析出物と同一体積を持つ球状析出物の半径 R は $R \sim 10\text{nm}$ である。また、この板状析出物のミスフィット δ の値を、第2章で求めた900℃ x 200時間後の板状析出物の δ の値と等しいと仮定すると、 $\delta \sim 0.17$ となる。一方、球状

析出物から転位が発生する際の臨界半径 R^c は、Taylorら¹⁷⁾により計算されている。それによると、 R^c の値は δ の関数となり、 $\delta \sim 0.17$ のとき $R^c \sim 10\text{nm}$ となる。この値は、900℃ x 4時間後の板状析出物と同一体積を持つ球状析出物の半径 R とよく一致している。以上の結果から、900℃においては転位は4時間以上の熱処理を受けた板状析出物から発生すると結論される。なお、第6章で述べるように、800℃においては転位は32時間以上の熱処理を受けた板状析出物から発生する。

さて、従来報告において、2種類の孤立多面体析出物が観察されていることを3-1節で述べた。すなわち、転位を発生した孤立多面体析出物^{11,2)}および転位を発生していない孤立多面体析出物^{5,7)}の存在が別々に報告されている。本研究の結果から、両孤立多面体析出物の形成過程は次のように結論される。(1)低温前処理後に板状析出物が転位を発生していなければ、高温後処理中に転位を伴わない孤立多面体析出物が形成される。(2)低温前処理後に板状析出物が転位を発生していれば、高温後処理中に転位を伴った孤立多面体析出物が形成される。

3-4-4 孤立多面体析出物の成長過程

本研究の結果、孤立多面体析出物はその辺長 S が $t^{1/2}$ に比例した3次元成長をすることがわかった。本節では、孤立多面体析出物の形態を球で近似して、その酸素拡散律速成長を検討する。

A 球状析出物の酸素拡散律速成長

Si結晶中の球状析出物の酸素拡散律速成長はYang¹⁾により検討されている。それによると、球状析出物の半径 R は(3-6)式で与えられる（酸素析出物サイズの時間依存性の導出過程はAppendix 6に示す）。

$$R = [D_0 \Omega_P (C_0^\infty - C_0^i) t]^{1/2}. \quad (3-6)$$

(3-6)式により、球状析出物の半径 R を計算することができる。孤立多面体析出物の形態が辺長 S の正八面体であると仮定すると、 $S = (2\sqrt{2}\pi)^{1/3} R$ の関係から辺長 S を求めることができる。

B 実験結果との比較

図3-10において、辺長 S の計算値を実験値と比較した。図中の線は、表2-6に示すCraven¹⁸⁾による酸素の熱平衡濃度を採用し、 Co^{∞} の値として表3-5に示す1100℃ x 4時間熱処理後の実験値を採用した場合の計算値である。また、 Co^i の値は、第2章と同様に、 Co^i の Z 依存性の計算結果において $z=Z$ となる時の値を採用した。この値は、900℃ x 1、4時間前処理のいずれの場合も $Co^i=1.2Co^*$ である。

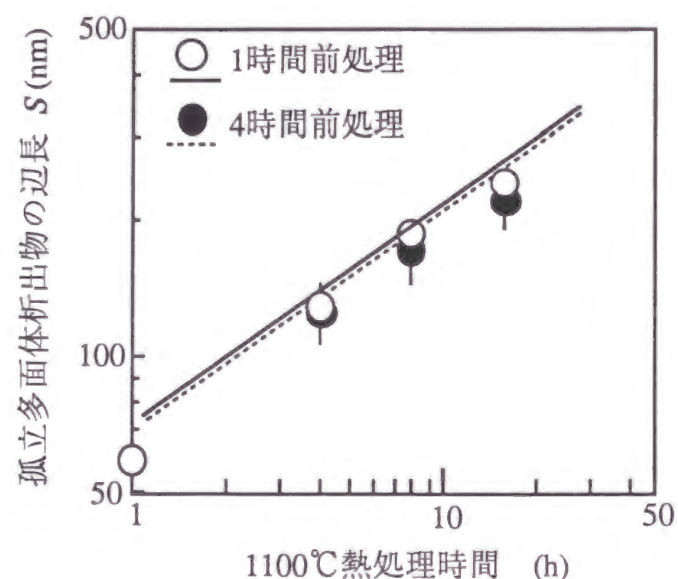


図3-10 辺長 S の実験値と計算値の比較
(○、●は実験、—、----は計算)

これより、計算値は実験値と良い一致を示していることがわかる。

以上の結果から、孤立多面体析出物の成長過程は、球状析出物の酸素拡散律速成長モデルにより説明可能であることがわかった。

3-5 第3章のまとめ

第3章では、低温(900℃)前熱処理を1-64時間の範囲で時間を変えて施した後、高温(1100℃)後熱処理を1-16時間の範囲で時間を変えて施し、板状から孤立多面体への形態変化機構をTEM法とHRTEM法により詳細に調査した。また、析出物からの転位の発生機構についても調査した。さらに、孤立多面体析出物の成長過程をその辺長を測定することにより再検討した。その結果、900℃ x 1-16時間前処理の場合に板状から

孤立多面体に、また、900℃ x 64時間前処理の場合に板状から多面体の集合体に形態変化することを見いだした。

板状から孤立多面体への形態変化を説明するために、析出物による界面エネルギー(G_{γ})と歪みエネルギー(G_{σ})を計算した。その結果、この形態変化は界面エネルギー(G_{γ})が歪みエネルギー(G_{σ})より優勢になったため起こったことがわかった。

また、転位は低温前処理中(たとえば900℃ならば4時間以上)に成長した板状析出物から発生することを明らかにした。この結果から、転位を発生した孤立多面体析出物および、転位を発生していない孤立多面体析出物の形成過程は次のように結論できた。(1)低温前処理後に板状析出物が転位を発生していなければ、高温後処理中に転位を伴わない孤立多面体析出物が形成される。(2)低温前処理後に板状析出物が転位を発生していれば、高温後処理中に転位を伴った孤立多面体析出物が形成される。

さらに、孤立多面体析出物の成長は、辺長 S が $t^{1/2}$ 則に従った3次元成長であることもわかった。この成長は、球状析出物の酸素拡散律速成長モデルにより説明できることを示した。

参考文献

- 1) K.H.Yang, H.F.Kappert and G.H.Schwuttke : Phys. Stat. Sol., (a) 50 (1978) 221.
- 2) F.Shimura, H.Tsuya and T.Kawamura : J.Appl. Phys., 51 (1980) 269.
- 3) P.Gaworzewski, E.Hild, F.G.Kirscht and L.Vecsernyes : phys. stat. sol., (a) 85 (1984) 133.
- 4) K.Yasutake, M.Umeno and H.Kawabe : phys. stat. sol., (a) 83 (1984) 207.
- 5) F.A.Ponce and S.Hahn : Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 31 (1984) 153.
- 6) H.Bender : phys. stat. sol., (a) 86 (1984) 245.
- 7) W.A.Tiller, S.Hahn and F.A.Ponce : J. Appl. Phys., 59 (1986) 3255.
- 8) H.L.Tsai : Semiconductor Silicon 1986, Vol.86-4, eds. H.R.Huff, B.Kolbesen and T.Abe, (The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1986) p.790.
- 9) M.Hasebe, J.W.Corbett and K.Kawakami : 16th ICDS Bethlehem PA, (1991).
- 10) 青木茂 : 日本金属学会誌、56 (1995) 494.
- 11) K.Sueoka, N.Ikeda, T.Yamamoto and S.Kobayashi : Semiconductor Silicon 1994, Vol.94-10, eds. H.R.Huff, W.Bergholz and K.Sumino, (The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1994) p.732.
- 12) K.Sueoka, N.Ikeda, T.Yamamoto and S.Kobayashi : J. Electrochem. Soc., 141 (1994) 3588.
- 13) K.Sueoka, N.Ikeda, T.Yamamoto and S.Kobayashi : Jpn. J. Appl. Phys., 33 (1994) L1507.
- 14) J.Vanhellemont and C.Claeys : J. Appl. Phys. 62 (1987) 3960, Erratum, J. Appl. Phys., 71 (2) (1992) 1073.
- 15) J. Burke : The Kinetics of Phase Transformations in Metals, (Pergamon Press, 1965) p.136.
- 16) M.Schrems, P.Ponbratz, M.Budil, H.W.Potzl, J.Hage, E.Guerrero and D.Huber : Semiconductor Silicon 1990, Vol.90-7, eds. H.R.Huff, K.G.Barraclough and J.Chikawa, (The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1990) p.144.
- 17) W.J.Taylor, U.Gosele and T.Y.Tan : J. Appl. Phys., 72 (1992) 2192.
- 18) R.A.Craven : Semiconductor Silicon 1981, Vol.81-5, eds. H.R.Huff, J.Kriegler and Y.Takeishi, (The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1981) p.254.

第4章 as-grown結晶中の酸素析出物(as-grown析出物)の形態とサイズ

4-1 序 (従来の研究と問題点)

第2章および第3章では、as-grown CZ-Siウエハに低温あるいは、低温+高温の熱処理を施した際に形成される酸素析出物の形態等について研究した。本章では、as-grown CZ-Si結晶中に既に存在する酸素析出物（以後、“as-grown析出物”と呼ぶ）についてその形態とサイズを研究する。

製品レベルのCZ-Si単結晶は約1.1mm/minの速度で育成され、融点から室温まで約10時間以上を要して冷却される。この際、ある温度以下では酸素が過飽和になるため、as-grown析出物が形成されるであろうと考えられてきた。しかしながら、現在LSIの主要基板である5インチ以上のCZ-Siウエハについては、1990年代に入るまでas-grown析出物の存在は確認されていなかった。

ところが、最近になって、赤外散乱トモグラフィ法を用いてas-grown析出物の存在が確認され¹⁾⁵⁾、その特徴が明らかになってきた。現在までの研究結果は次のようにまとめられる。(1)約1.1mm/minの速度で育成されたCZ-Si結晶中のas-grown析出物の密度は約 $10^6/\text{cm}^3$ である³⁾。(2)as-grown析出物は熱酸化膜の絶縁性を劣化する⁴⁾。このため、as-grown析出物の詳細を理解することはLSIの製造歩留り向上のため重要である。しかしながら、as-grown析出物が結晶育成時のどの温度領域で形成されたかは不明である。

すでに第2章および第3章で述べたように、酸素析出物の形態は長時間熱処理の場合を除いて、低温（650-1050℃）で板状、高温（1000-1250℃）で孤立多面体と熱処理温度依存性を持つ。このため、as-grown析出物の形態が解明できれば、as-grown析出物の形成温度領域が推定できる。しかしながら、as-grown析出物の密度が約 $1 \times 10^6/\text{cm}^3$ と非常に低い³⁾ため、TEM観察による形態調査は困難である。

以上の点から、本研究では赤外散乱トモグラフィ装置において、直線偏光した入射光を用いることにより、as-grown析出物の形態を解明することを試みた⁶⁾。さらに、as-grown析出物による赤外光の散乱強度を測定することにより、そのサイズ測定を行なった⁶⁾。

4-2 実験

4-2-1 as-grown析出物の散乱特性

表4-1に示す1.1mm/minの速度で育成した3枚のCZ-Siウエハを用意した。このうち、1枚のウエハ中に存在するas-grown析出物の形態を以下の手順で調査した。

表4-1 実験に用いたウエハの仕様

直径	6インチ
面方位	(100)
比抵抗	9-12 Ω cm (P型、Bドーパ)
初期格子間酸素濃度	$(15.85 \pm 0.05) \times 10^{17}$ atoms/cm ³

まず、残りの2枚のウエハのうち1枚に700℃ x 4時間 + 1100℃ x 16時間の熱処理をN₂雰囲気中で施して、辺長Sが約80nmの孤立多面体析出物を形成した。もう1枚のウエハには900℃ x 200時間の熱処理をN₂雰囲気中で施して、対角線長Lが約810nmの板状析出物を形成した。これらの析出物のサイズはTEM観察により測定した。この2枚のウエハは、以下に示す赤外トモグラフ法によるas-grown析出物の形態調査において参照ウエハとなる。

図4-1に赤外トモグラフ法による酸素析出物の観察の様子を模式的に示す。ビーム径約6 μ mのYAGレーザー（波長 $\lambda = 1.06 \mu$ m）を、表面に垂直なSi(110)面に沿って劈開したCZ-Siウエハの表面（Si(001)面）に垂直に入射する。そして、劈開面（Si(110)面）から出射した90°散乱光を赤外トモグラフ写真として撮影する。赤外トモグラフ写真では、分解能は1 μ m程度で、析出物の像は得られるものの、その形態とサイズは求められない。しかし、画像解析装置により各析出物からの散乱光の強度を求めることができる。

また、入射方向と出射方向を含む面を散乱面と定義すると、入射光としてH方向（散乱面に垂直）成分を持つ直線偏光（以後“H偏光”と呼ぶ）あるいは、V方向（出射方向に平行）成分を持つ直線偏光（以後“V偏光”と呼ぶ）の2種類を用いた。入射光強度はH、V偏光共に一定で、変動は数%程度であった。また、散乱光としてはH偏光のみを検出した。

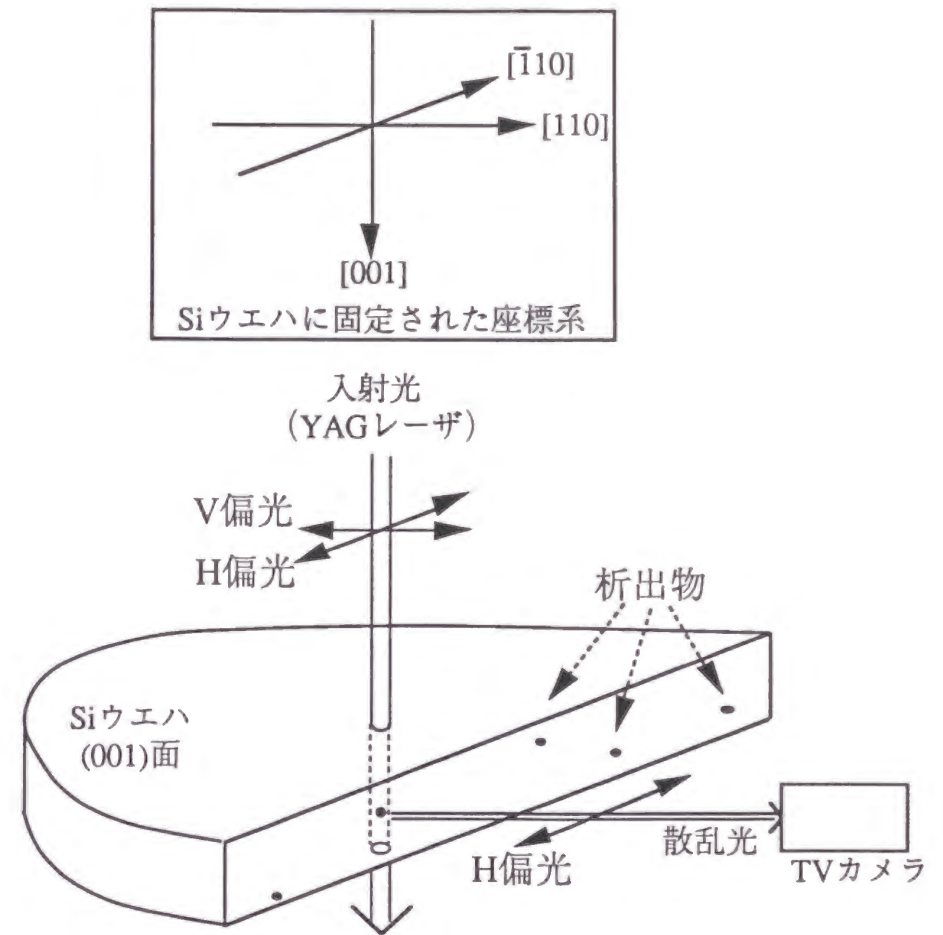


図4-1 赤外トモグラフ法による酸素析出物の観察の様子

1枚のas-grownウエハ中に存在するas-grown析出物と、2枚の参照ウエハ中に存在する酸素析出物について赤外トモグラフ法を適用した。特に、入射光がH偏光の場合の散乱光強度(I_H)とV偏光の場合の散乱光強度(I_V)を各々測定し、散乱特性 ($I_H / (I_H + I_V)$ および $I_V / (I_H + I_V)$) を求めた。各散乱光強度は、TV画像1フレームについて得られた画像輝度から暗電流成分を除去する等の補正をして求めた。そして、as-grown析出物の散乱強度を孤立多面体析出物および板状析出物による散乱強度と比較した。

4-2-2 as-grown析出物の散乱強度

表4-1の仕様を持つ、4枚のCZ-Siウエハを用意した。そのうち、1枚のウエハ中に存在するas-grown析出物のサイズを以下の手順で調査した。

まず、残りの3枚を各2分割し、6枚の1/2分割ウエハとした。このうち3枚の1/2分割ウエハに900℃ x 64、200、400時間の熱処理をN₂雰囲気中で各々施して、対角線長 L が約430nm、810nm、1320nmの板状析出物を形成した。また、残りの3枚の1/2分割ウエハに900℃ x 1時間+1100℃ x 1、4、8時間の熱処理をN₂雰囲気中で各々施して、辺長 S が約60nm、125nm、185nmの孤立多面体析出物を形成した。これらの析出物のサイズはTEM観察により測定した。これらのウエハは、以下に示すas-grown析出物のサイズ調査において、参照ウエハとなる。

6枚の参照ウエハ中に存在する酸素析出物について赤外トモグラフィ法を適用し、各析出物について散乱強度(I_H+I_V)を求め、その平均値のサイズ依存性を求めた。次に、as-grown析出物の散乱強度を100個の析出物について測定し、as-grown析出物の散乱強度分布を得た。そして、この結果を参照ウエハを用いて得られた散乱強度(I_H+I_V)のサイズ依存性と比較することでas-grown析出物のサイズを推定した。

4-3 実験結果

4-3-1 as-grown析出物の散乱特性

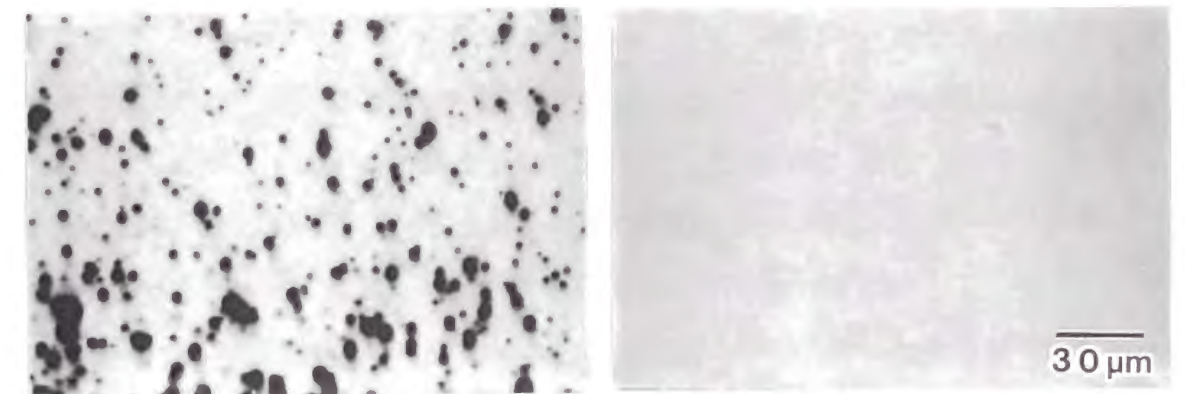
図4-2(a)に孤立多面体析出物による赤外トモグラフィ写真をH偏光とV偏光の場合で各々示す。写真中の黒点1個が析出物1個に対応していると考えられている。まず、H偏光の場合、非常に多くの析出物からの散乱が検出できる。しかしながら、V偏光の場合、析出物からの散乱はほとんど検出できないことがわかる。なお、写真中の黒点の個数から求めた析出物の体積密度は約 $10^{10}/\text{cm}^3$ であり、これはTEM観察による測定結果と良い一致を示した。

図4-2(b)に板状析出物による赤外トモグラフィ写真をH偏光とV偏光について各々示す。まず、H偏光の場合、数個の析出物からの散乱が検出できる。

偏光方向

H方向

V方向



(a)



(b)



(c)

図4-2 析出物による赤外トモグラフィ写真

((a)孤立多面体析出物、(b)板状析出物、(c)as-grown析出物)

一方、V偏光の場合にも散乱強度は弱いものの同一析出物からの散乱が検出できる。ウェハを走査して非常に多くの析出物について散乱特性を調査したが、いずれも図4-2(b)に示す散乱特性が得られた。なお、赤外トモグラフ法から求めた析出物の体積密度は約 $10^8/\text{cm}^3$ であり、これもTEM観察による測定結果と良い一致を示した。

図4-2(c)にas-grown析出物による赤外トモグラフ写真をH偏光とV偏光について各々示す。まず、H偏光の場合、析出物からの散乱が検出できる。しかしながら、V偏光の場合、析出物からの散乱はほとんど検出できないことがわかる。ウェハを走査して100個の析出物について散乱特性を調査したが、いずれも図4-2(c)に示す散乱特性が得られた。

図4-3に孤立多面体析出物、板状析出物およびas-grown析出物について、散乱特性 ($I_H/(I_H+I_V)$ および $I_V/(I_H+I_V)$) の測定結果を示す。

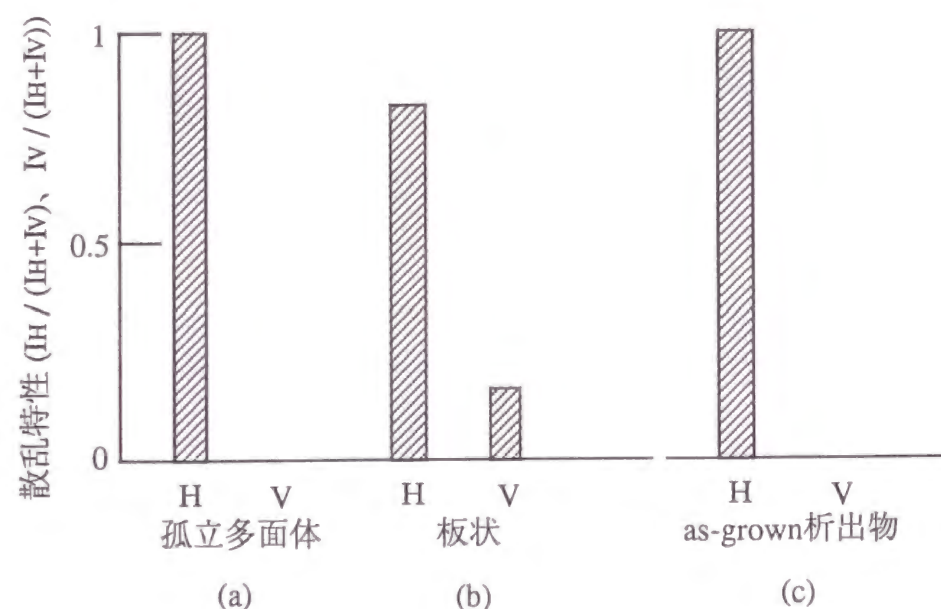


図4-3 散乱特性 ($I_H/(I_H+I_V)$ および $I_V/(I_H+I_V)$) の測定結果
(a)孤立多面体析出物、(b)板状析出物、(c)as-grown析出物)

これより、as-grown析出物の散乱特性が孤立多面体析出物のそれと良く一致していることがわかった。

4-3-2 as-grown析出物の散乱強度

図4-4に、参照ウェハ中に存在する板状析出物および孤立多面体析出物についての散乱強度 (I_H+I_V) の平均値のサイズ依存性を示す。

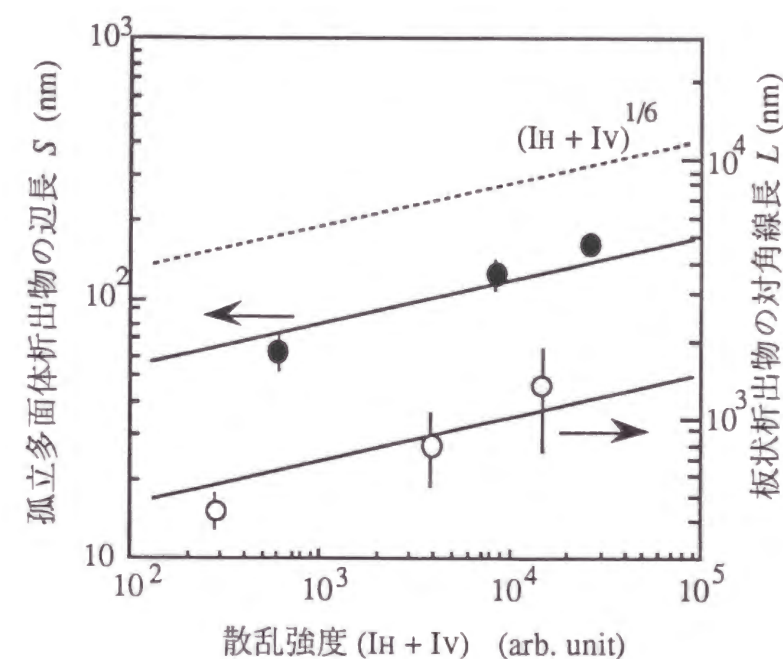


図4-4 各析出物についての散乱強度 (I_H+I_V) のサイズ依存性

(○：板状析出物、●：孤立多面体析出物)

図中の破線は析出物のサイズが散乱強度 (I_H+I_V) の1/6乗に比例するとした線であり、これはBorn⁷⁾が球状析出物について理論的に求めたものである。板状析出物および孤立多面体析出物についての実験結果もほぼ1/6乗則に従っていることがわかる。図4-4の実験結果を用いることにより、as-grown析出物の散乱強度 (I_H+I_V) が求まれば、そのサイズを推定することが可能である。

図4-5に、 $200\mu\text{m} \times 20000\mu\text{m} \times 6\mu\text{m}$ の領域中に存在した100個のas-grown析出物の散乱強度 (I_H+I_V) 分布の測定結果を示す。

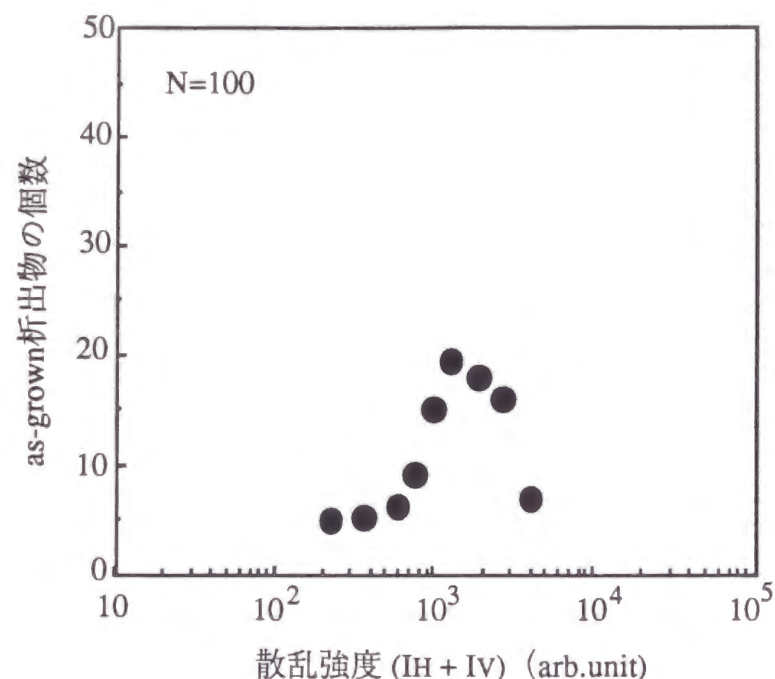


図4-5 as-grown析出物の散乱強度($I_H + I_V$)分布

散乱強度は約 2×10^2 (arb. unit) から 4×10^3 (arb. unit) の範囲に分布し、約 1.3×10^3 (arb. unit) で最大となる。この結果と図4-4の結果から、as-grown析出物のサイズは、(1) as-grown析出物の形態を孤立多面体と仮定すると S は約 80nm、(2) as-grown析出物の形態を板状と仮定すると L は約 700nm、と見積もることができる。

4-4 考察

4-4-1 as-grown析出物の形態とサイズ

本節では、まず、析出物形態の散乱特性依存性について考察する。

球状析出物による光の散乱特性についてはBornら⁷⁾およびMoriya⁸⁾により検討されている。それによると、散乱特性は入射光の波長 λ あるいは球状析出物の半径 R によって次のように変化する。

(1) $R \leq \lambda / 2\pi$ の時、H偏光のみが観測される。

(2) $R \geq \lambda / 2\pi$ の時、H偏光およびV偏光がある比率で観測される。

本実験の赤外トモグラフ装置の入射光の波長 λ は $1.06 \mu\text{m}$ なので、(1)の条件は $R \leq 170\text{nm}$ であり、また、(2)の条件は $R \geq 170\text{nm}$ である。

さて、本実験において参照ウエハ中に形成された孤立多面体析出物の辺長 S は約 80nm であった。孤立多面体析出物の形態を球状と仮定すると、上述した解析結果を適用することができる。同一体積の孤立多面体析出物と球状析出物との間には $S = (2\sqrt{2}\pi)^{1/3} R$ の関係がある。それゆえ、今の場合、半径 $R \sim 40\text{nm}$ の球状析出物を考えれば良いことになり、上記(1)の解析結果からH偏光のみが観測されることになる。この結果は図4-3(a)の実験結果を支持している。

次に、本実験4-2-1において参照ウエハ中に形成された板状析出物の散乱特性について考察する。板状析出物のサイズが入射光の波長 λ より十分に小さい場合は、球状析出物による上記(1)の散乱特性を示すと思われる。しかしながら、形成された板状析出物の対角線長 L は約 810nm であり、入射光の波長 λ 程度になっている。この場合の散乱特性は複雑となる。さて、第2章で述べたように、この程度のサイズを持つ板状析出物は通常数枚のSi{100}面が交差した形態をしている。このため、たとえば3種類の{100}面で交差した板状析出物を入射方向であるSi[001]方向から見ると図4-6のようになる。

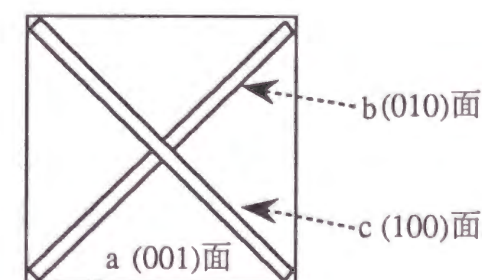


図4-6 3種類の{100}面 (a, b, c) で交差した板状析出物の模式図

図4-6から、形態に多少の差はあるが、板状析出物の場合も半径 $L/2$ 程度の球状析出物とみなせると考えた。本実験において形成された板状析出物の場合、 $L/2 = 405\text{nm}$ なので、前頁(2)の解析結果を適用できる。すなわち、H偏光およびV偏光がある比率で観測される。この結果は図4-3(b)の実験結果を支持している。

最後にas-grown析出物の形態を考察する。as-grown析出物のサイズの測定結果および、析出物形態の散乱特性依存性から、(1)as-grown析出物の形態が孤立多面体ならば S は約 80nm であり、前頁(1)の解析結果からH偏光のみが観測されることになり、また、(2)as-grown析出物の形態が板状ならば L は約 700nm であり、前頁(2)の解析結果からH偏光およびV偏光がある比率で観測されることになる。これに対し、as-grown析出物の散乱特性は図4-3(c)の実験結果からH偏光のみが観測されることがわかった。故に、以上の考察から、as-grown析出物の形態は孤立多面体であり、そのサイズは辺長 S が約 80nm である可能性が高いと結論できる。

4-4-2 as-grown析出物の形成温度領域

前節の結果から、as-grown析出物の形態は孤立多面体であることがわかった。孤立多面体析出物はSiウエハを熱処理した際、高温 ($1000\text{-}1250^\circ\text{C}$) 領域で形成されることから、as-grown析出物もSiが結晶化して約 1000°C に冷却されるまでに形成された可能性が高い。この可能性を検討するために、孤立多面体析出物が辺長 $S=80\text{nm}$ まで成長するのに要する等温熱処理時間を見積もった。3-4-4節で述べたように、孤立多面体析出物の成長は(4-1)式で書くことができる。

$$S = (2\sqrt{2} \pi)^{1/3} [\Omega_p D_0 (C_0^\infty - C_0^i) t]^{1/2}. \quad (4-1)$$

ここで、 Ω_p は SiO_2 1分子の体積であり、 D_0 は酸素の拡散定数である。また、 C_0^i は界面濃度であり、ここでは熱平衡濃度と等しいと仮定した。これらの値は表2-6に示した。また、 C_0^∞ は結晶中の酸素濃度であり、本実験で用いたas-grownウエハの酸素濃度の値を用いた。

計算結果を表4-2に示す。

表4-2 孤立多面体析出物が辺長 $S=80\text{nm}$ まで成長するのに要する等温熱処理時間

温度	時間
800°C	14666分
900°C	4667分
1000°C	267分
1100°C	66分
1200°C	26分

この結果から、 800°C および 900°C においては、as-grown析出物が $S = 80\text{nm}$ まで成長するのに数十時間以上かかることになる。この所用時間は実際のCZ-Si単結晶育成の所用時間⁹⁾である約10時間よりはるかに長い。一方、 1000°C およびそれ以上の温度では、結晶育成時の所用時間よりはるかに短時間で、as-grown析出物は $S = 80\text{nm}$ まで成長することができる。故にas-grown析出物のサイズの測定結果も、as-grown析出物が高温 ($\geq 1000^\circ\text{C}$) 領域で形成された可能性を支持している。

なお、as-grown析出物の形成温度領域の上限であるが、これは酸素が過飽和になる温度以下である。しかしながら、この上限温度は結晶が成長中に融液から取り込む酸素量に依存する。そのため、as-grown析出物が形成されるのは、 1000°C 以上の高温領域であると結論する。

4-5 第4章のまとめ

本章では、熱酸化膜の絶縁性を劣化するas-grown析出物の形態とサイズを調査した。特に、as-grown析出物の散乱特性を孤立多面体析出物あるいは板状析出物の散乱特性と比較することにより、as-grown析出物の形態が孤立多面体

であることを明らかにした。また、as-grown析出物による赤外光の散乱強度を測定することにより、そのサイズが辺長 $S = 80\text{nm}$ である可能性が高いことを示した。

また、as-grown析出物の形成温度領域を明らかにするために、孤立多面体析出物が辺長 $S = 80\text{nm}$ まで成長するのに要する等温熱処理時間を見積もった。その結果、as-grown析出物は結晶育成時の 1000°C 以上の高温領域で形成されることがわかった。この結果によると、as-grown析出物の形態が孤立多面体であるという実験結果は矛盾なく説明できる。

参考文献

- 1) P.Gall, J.P.Fillard, J.Bonnafe, T.Rakotomovo, H.Rufer and H.Schwenk : Proc. of the International Conf. on Defect Control in Semiconductors, Yokohama 1989 ed. K.Sumino (North-Holland, Amsterdam, 1990) p.255.
- 2) J.P.Fillard : J. Cryst. Growth, 103 (1990) 71.
- 3) S.Sadamitsu, S.Umeno, Y.Koike, M.Hourai, S.Sumita and T.Shigematsu : Jpn. J. Appl. Phys., 32 (1993) 3675.
- 4) S.Umeno, S.Sadamitsu, H.Murakami, M.Hourai, S.Sumita and T.Shigematsu : Jpn. J. Appl. Phys., 32 (1993) L699.
- 5) K.Marsden, S.Sadamitsu, M.Hourai, S.Sumita and T.Shigematsu : Semiconductor Silicon 1994, Vol.94-10, eds. H.R.Huff, W.Bergholz and K.Sumino, (The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1994) p.684.
- 6) K.Sueoka, N.Ikeda and T.Yamamoto : Appl. Phys. Lett., 65 (1994) 1686.
- 7) M.Born and E.Wolf : Principles of Optics, (1974) p.960.
- 8) 守矢一男 : 応用物理学会誌、55 (1986) 542.
- 9) 篠山誠二、長谷部政美、山内剛 : 応用物理学会誌、60 (1991) 766.

第5章 as-grown析出物の結晶育成時の挙動

5-1 序（従来の研究と問題点）

第4章において、as-grown析出物の形態は孤立多面体であり、そのサイズは辺長 S が約80nmであることを明らかにした。また、as-grown析出物は融液中のSiが結晶化し、室温まで冷却される間の1000℃以上の高温領域において形成されることを示した。

ところで、製品レベルのCZ-Si単結晶は結晶育成時に融点から室温まで約10時間以上を要して冷却される。しかしながら、結晶育成時に高温領域で形成されたas-grown析出物の、低温（ $\leq 1000^\circ\text{C}$ ）領域通過時の挙動の詳細はよくわかっていない。3-4-3節で述べたように、低温領域においては析出物周囲の歪みの増加や、析出物から転位が発生する可能性がある。CZ-Si結晶において転位の存在はデバイスにとって有害であるため¹⁴⁾、as-grown析出物の低温領域における挙動を理解することは重要である。しかしながら、結晶育成時のas-grown析出物の挙動を直接調査することは困難である。

本章では、結晶育成時のas-grown析出物の低温領域における挙動を理解するため、CZ-Siウエハから抽出した試料を700℃x8時間前処理した後1100℃x16時間後熱処理し、試料を室温まで急冷する（熱処理炉から数分を取り出す）ことにより、試料中に約 $10^9/\text{cm}^3$ の密度で孤立多面体析出物を形成した。その後、試料に900℃あるいは700℃で1-64時間の低温熱処理を行ない、孤立多面体析出物周囲の歪みと析出物の成長過程をTEMにより調査した⁵⁾。さらに、その結果を用いて、結晶育成時のas-grown析出物の低温領域における挙動を推定した⁵⁾。

5-2 実験

表5-1の仕様を持つ2枚のSiウエハを、1本のCZ-Siインゴットのほぼ同一部から抽出した。次に、各ウエハをそれぞれ4分割し、8個の試料とした。そして、すべての試料に N_2 雰囲気中で700℃x8時間の前熱処理を施した後、1100℃x16時間の後熱処理を施して孤立多面体析出物を形成した。以後この熱処理を

表5-1 実験に用いたウエハの仕様

直径	6インチ
面方位	(100)
比抵抗	9-12 Ωcm (P型、Bドーパ)
初期格子間酸素濃度	$(17.65 \pm 0.05) \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$

”析出物形成熱処理”と呼ぶ。なお、700℃x8時間の前処理は析出物の密度をTEM観察可能な程度に増加させるために行なった。図5-1に析出物形成熱処理をした試料中の典型的な孤立多面体析出物のTEM明視野像を示す。

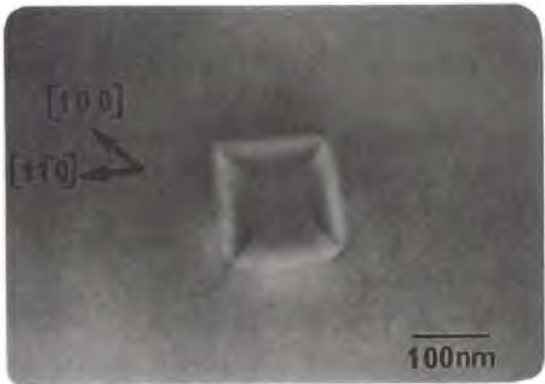


図5-1 孤立多面体析出物のTEM明視野像

析出物はSiの{100}および{111}面で囲まれており、また析出物周囲には歪みが見られない。析出物の辺長 S_0 は約150nmである。析出物の密度は約 $10^9/\text{cm}^3$ であり、析出物形成熱処理後の格子間酸素濃度は $(11.45 \pm 0.05) \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ であった。

析出物形成熱処理後に、8個の試料に900℃あるいは700℃で1、4、16、64時間の低温熱処理を N_2 雰囲気中でそれぞれ施した。熱処理後、格子間酸素濃度をFT-IR法を用いて測定した。TEM観察は[001]方向から400kVの加速電圧で行なった。析出物周囲の歪みおよび転位の有無は、2波近似条件のTEM明視野観察から、また、析出物のサイズはウィークビーム条件で測定した。

5-3 実験結果

5-3-1 孤立多面体析出物周囲の歪み

A 900℃ 熱処理

図5-2(a)、(b)、(c)、(d)には900℃ x 1、4、16、64時間の低温熱処理後の各試料中の酸素析出物のTEM明視野像をそれぞれ示す。いずれも(220)反射条件下で撮影したもので、反射ベクトルは g で示した。また、各図右上には模式図で、析出物(斜線)は斜線で、歪みによるBragg反射コントラストは線で、転位は点線で示してある。

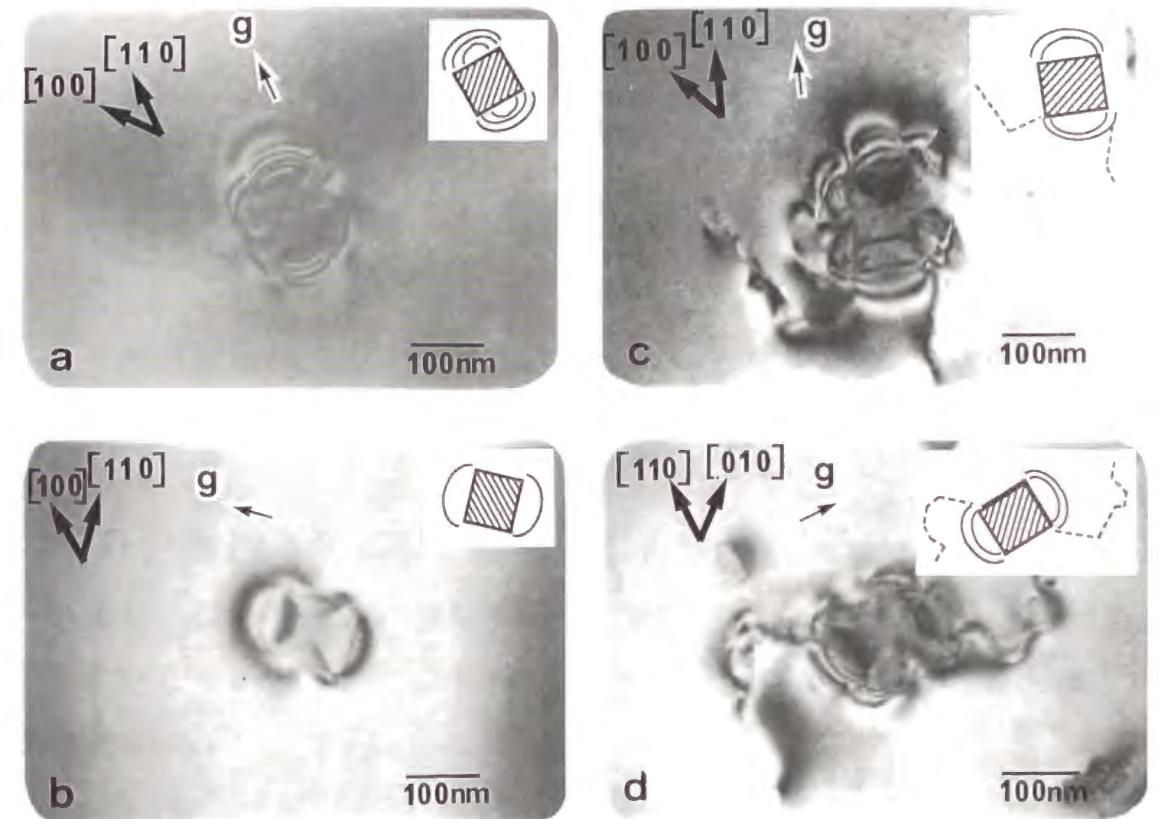


図5-2 酸素析出物のTEM明視野像 (900℃ x (a) 1, (b) 4, (c) 16, (d) 64時間後)

析出物の形態は64時間まで孤立多面体である。また、析出物周囲の歪みは、900℃ x 1時間後には析出物形成直後(図5-1)と比べて大きく増加していることがわかる。熱処理時間が16時間以上になると、観察されたすべての析出物は転位を発生していた。これらの結果は、(1)孤立多面体析出物周囲の歪みは900℃ x 1時間熱処理中に大きく増加することおよび、(2)孤立多面体析出物は900℃ x 4-16時間熱処理中に転位を発生することを意味している。

B 700℃熱処理

700℃において析出物の形態は1-64時間まで孤立多面体であった。図5-3には700℃ x 64時間後の孤立多面体析出物のTEM明視野像を示す。

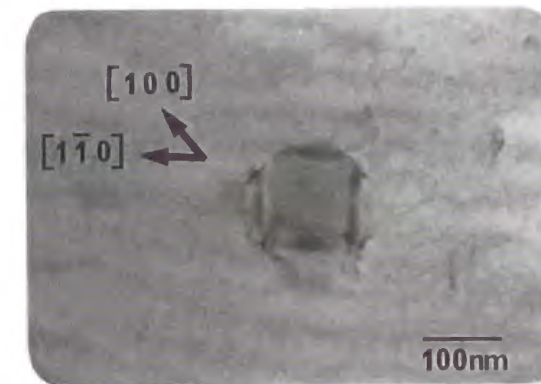


図5-3 酸素析出物のTEM明視野像（700℃ x 64時間後）

これより析出物周囲の歪みは非常に小さいことがわかる。この結果は700℃の熱処理は孤立多面体析出物周囲の歪みに影響を与えないことを意味している。

5-3-2 低温熱処理中に新たに発生した酸素析出物

形成した孤立多面体析出物以外に、900℃熱処理中に新たに発生した板状析出物の存在も確認された。図5-4には900℃ x 64時間後の板状析出物のTEM明視野像を示す。

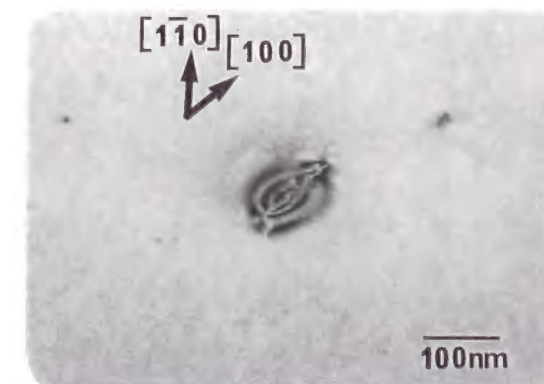


図5-4 板状析出物のTEM明視野像（900℃ x 64時間後）

この板状析出物の形態は700-900℃の等温熱処理でSi結晶中に形成される板状析出物^{6,10}と同一である。板状析出物の密度は約 $1.5 \times 10^9/\text{cm}^3$ であり、900℃熱処理時間によらずほぼ一定であった。図5-5(a)には900℃熱処理中に新たに発生した板状析出物の対角線長 L の熱処理時間依存性も示してある。板状析出物は孤立多面体析出物と異なり、900℃熱処理中に成長していることがわかる。一方、700℃においては1-16時間まで板状析出物は観察されなかったが、700℃ x 64時間後に微小な板状析出物が非常に高密度 ($\geq 10^{10}/\text{cm}^3$)で観察された。

5-3-3 孤立多面体析出物の成長過程

図5-5(a)に孤立多面体析出物の辺長 S の900℃熱処理時間依存性を示す。

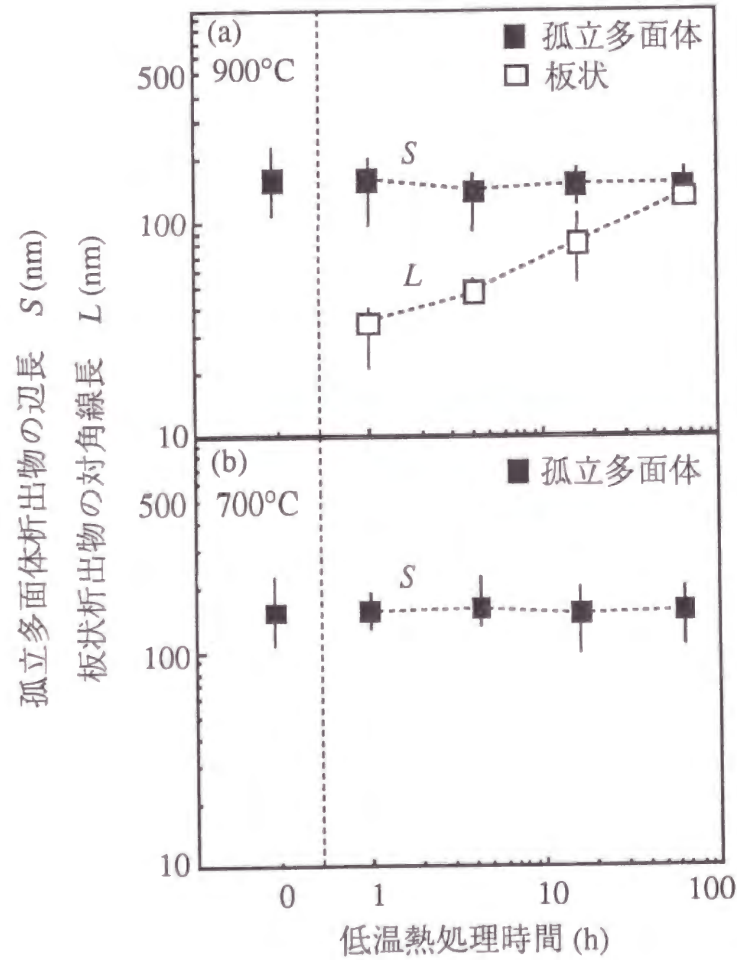


図5-5 孤立多面体析出物の辺長 S と板状析出物の対角線長 L の低温熱処理時間依存性

これより、辺長 S は900℃熱処理時間においてほとんど変化しないことがわかる。この結果は、析出物サイズの変化がTEMによる測定限界以下である、すなわち成長レートは非常に小さいことを意味している。

一方、700℃熱処理においては、図5-5(b)に示すように、孤立多面体析出物の成長レートは非常に小さい。

表5-2に酸素析出物のサイズ(S は孤立多面体析出物の辺長、 L は板状析出物の対角線長)とFT-IRによるSi結晶中格子間酸素濃度の測定結果をまとめる。

表5-2 析出物サイズおよび格子間酸素濃度の測定結果

析出物形成熱処理 (700℃ x 8時間+1100℃ x 16時間)		
Co [∞] ($\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$)	11.45	
S (nm)	150	
低温熱処理条件	900℃	700℃
1時間		
Co [∞] ($\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$)	11.40	11.50
S (nm)	160	155
L (nm)	35	
4時間		
Co [∞] ($\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$)	9.60	11.30
S (nm)	140	160
L (nm)	47	
16時間		
Co [∞] ($\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$)	5.05	11.25
S (nm)	150	150
L (nm)	80	
64時間		
Co [∞] ($\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$)	3.85	10.90
S (nm)	150	153
L (nm)	133	

5-4 考察

ここでは、まず、孤立多面体析出物周囲の歪みと析出物の成長過程の実験結果について議論する。その後、実験結果に基づいて、結晶育成時の低温 ($\leq 1000^\circ\text{C}$) 領域における as-grown 析出物の挙動を推定する。

5-4-1 孤立多面体析出物周囲の歪み

本実験より(1)孤立多面体析出物周囲の歪みが900℃ x 1時間以内に大きく増加することおよび、(2)孤立多面体析出物は900℃ x 4-16時間の間に転位を発生することが明らかになった。転位ループの発生による、Si結晶中の球状析出物周囲の歪み緩和機構についてはTaylorら¹¹⁾により解析されている。彼等は等方弾性体中に存在する、ミスフィット δ および半径 R をもつ球状析出物について考え、転位発生に伴う自由エネルギー変化 ΔE を、

$$\Delta E = \frac{\mu b^2 r}{4} \left(\frac{2-\nu}{1-\nu} \right) \left(\ln \frac{8r}{b} - 2 \right) - 6\mu \left(\frac{1}{1 + \left(\frac{4\mu}{3K} \right)} \right) b R^3 \delta$$

$$+ \int_c^{+\sqrt{\pi}(r/2)} \int_c^{+\sqrt{\pi}(r/2)} \frac{x}{(x^2+y^2+z^2)^{5/2}} dx dy, \quad (5-1)$$

と求めている。ここで、右辺第1項は半径 r の転位ループ発生に伴う自由エネルギーの増加分であり、右辺第2項は析出物の歪みエネルギーの減少分である。また、 μ はSiの剛性率、 ν はSiのポアソン比、 b は転位ループのバーガースベクトル ($b = a/2\langle 110 \rangle$)、 K はSiO₂の体積弾性率であり、 δ は第2章で定義したリニアミスフィットである。さらに、 x 、 y 、 z は直交座標系であり、 $c^2 = R^2 - z^2$ および、 $z = 0.707 R$ である。

さて、 ΔE は r 、 δ 、 R の関数となるが、 R の値を与えると、 $0 < r$ の範囲で $\Delta E \leq 0$ となる最小の δ の値(以後“ δ^{crit} ”と呼ぶ)が求められる。

辺長 S の孤立多面体析出物を半径 R の球状析出物と近似すると、 R と S の関係は $S = (2\sqrt{2}\pi)^{1/3} R$ となるので、この関係を用いて δ^{crit} の S 依存性を求めた結果を図5-6に示す。図中、上側領域(影領域)では転位を発生した方が安定である。

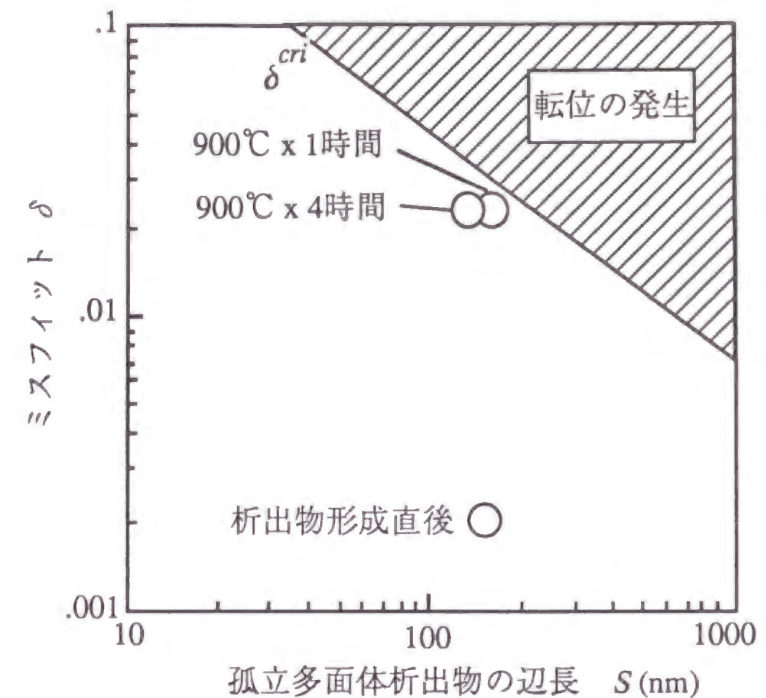


図5-6 転位を発生する臨界ミスフィット δ^{crit} の辺長 S 依存性。

(○は実験結果)

一方、孤立多面体析出物のミスフィット δ は第3章で述べた点欠陥輸送理論に基づいて求めることができる。図5-6中に、形成直後および900℃ x 1、4時間後の孤立多面体析出物についての δ の計算結果をプロットした。計算には表4-2-2の実測値を用いた。形成直後の δ は約0.002である。これに対し、900℃ x 1時間後に δ は0.023まで増加し、4時間後まで変化しないことがわかる。この計算結果は、孤立多面体析出物周囲の歪みが900℃ x 1時間以内に大きく増加することを示しており、本実験結果とよく一致する。また、900℃ x 1または4時間後の δ の計算結果は、転位の発生により歪みを緩和する臨界ミスフィット δ^{crit} に非常に近くなっている。すなわち、この計算結果は900℃熱処理中に孤立多面体析出物が転位を発生するという本実験結果をよく説明する。

700℃においては表5-2に示すように酸素の析出量は非常に小さくなっている。これは、700℃において酸素の拡散が非常に遅いためである。それゆえ、700℃の場合には析出物周囲の歪みは増加しないと考えられる。

5-4-2 孤立多面体析出物の成長過程

本実験結果より、900℃および700℃において孤立多面体析出物の成長レートが非常に小さいことがわかった。成長時間を t とすると、酸素拡散律速のもとでの孤立多面体析出物の辺長 S は次式で書ける¹²⁾。

$$S^3 = S_0^3 + (2\sqrt{2}\pi) [\Omega_p D_O (C_O^\infty - C_O^i) t]^{3/2} \quad (5-2)$$

ここで、 S_0 は形成した孤立多面体析出物の辺長 ($S_0=150\text{nm}$)、であり、 Ω_p は SiO_2 1分子の体積、 D_O は酸素の拡散定数である。また、 C_O^∞ はバルク中の酸素濃度、 C_O^i は界面の酸素濃度である。

図5-7に、(5-2)式の計算結果と実験結果を比較した。(a)に900℃、(b)に700℃の結果を示す。計算には表2-6の物性値および、 C_O^∞ としてFT-IRによる16時間後の測定結果を、 C_O^i としてHrostowskiによる熱平衡濃度を用いた。これより、実験と計算はよく一致していることがわかる。すなわち、(5-2)式は孤立多面体析出物の成長レートが900℃および700℃で非常に小さい理由をよく説明する。

一方、今回の実験で900℃において新たに板状析出物が発生することを明らかにした。アスペクト比 β の板状析出物の対角線長 L は次式で与えられる¹⁰⁾。

$$L = 2 \left[\frac{2}{\pi\beta} \Omega_p D_O (C_O^\infty - C_O^i) t \right]^{1/2} \quad (5-3)$$

図5-7(a)には L の計算結果も実線で示した。計算には β の値として $\beta = 8.40 \times 10^3$ を用いた。この値は900℃ x 200時間後の板状析出物についての実測値である¹⁰⁾。さて計算結果は、板状析出物は孤立多面体析出物と異なり、900℃において成長できることを示している。しかしながら計算結果は実験結果の数倍の値を示している。この理由として、板状析出物周囲の歪みが大きい(図5-4)、すなわち C_O^i が C_O^* よりも大きいことが考えられる。第2章で900℃x200時間後の板状析出物について得られた値 $C_O^i = 2.3C_O^*$ を用いて L を再計算した結果も図5-7(a)に点線で示すが、この計算結果は実験結果とよい一致を示している。

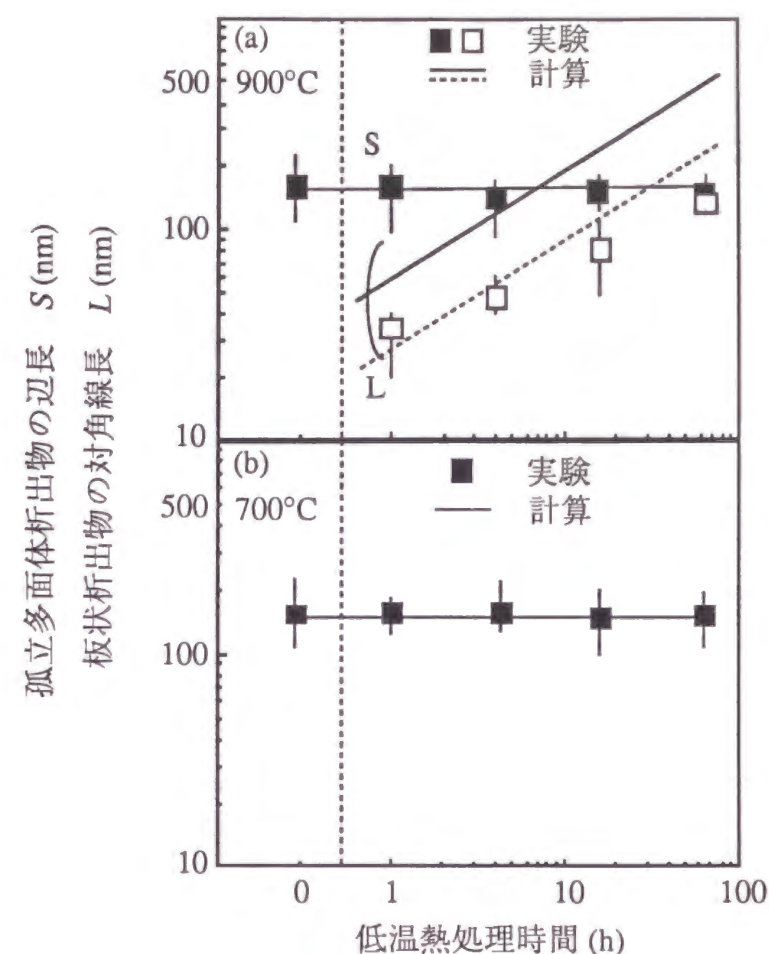


図5-7 孤立多面体析出物の辺長 S と板状析出物の対角線長 L の

低温熱処理時間依存性 (■、□：実験、——：計算)

5-4-3 結晶育成時のas-grown析出物の挙動

この節では、本実験結果をもとに結晶育成時のas-grown析出物の挙動を推定する。

まず、本実験条件が結晶育成時の状況を十分に反映していることを説明する。本実験で形成された孤立多面体析出物の密度は約 $10^9/\text{cm}^3$ であり、また、形成熱処理後の格子間酸素濃度は約 $(11.45 \pm 0.05) \times 10^{17} \text{atoms}/\text{cm}^3$ であった。一方、製品レベルの結晶育成速度である1.1mm/minの速度で育成されたSi結晶中のas-grown析出物の密度は約 $10^6/\text{cm}^3$ であり、また、as-grown析出物が形成され、室温に冷却したときのSi結晶の酸素濃度は約 $1.5 \times 10^{18} \text{atoms}/\text{cm}^3$ である。しかしながら、

本実験の低温熱処理条件において、析出物密度が約 $10^9/\text{cm}^3$ であっても析出物間の酸素の奪い合いは起こらず、また、格子間酸素は約 $(11.45 \pm 0.05) \times 10^{17} \text{atoms}/\text{cm}^3$ であっても 900°C での過飽和度は約10で、十分に過飽和状態である。一方、as-grown析出物が 1000°C 付近で成長しているとすると、その時の過飽和度は約5であり、同じく十分に過飽和状態である。故に、本実験は結晶育成時の状況を十分に反映していると考えられる。

育成速度が $1.1\text{mm}/\text{min}$ の場合、Si結晶は 1000°C から 800°C の温度領域を約2.1時間を要して通過する¹³⁾。この際の酸素の拡散距離は約 $1.97\mu\text{m}$ で、本実験の $900^\circ\text{C} \times 4$ 時間の場合の約 $1.83\mu\text{m}$ とほぼ一致している。また、Si結晶は 800°C から 600°C の温度領域を約3.9時間要して通過する¹³⁾。この際の酸素の拡散距離は約 $0.28\mu\text{m}$ で、本実験の $700^\circ\text{C} \times 16$ 時間の場合の約 $0.31\mu\text{m}$ とほぼ一致している。本実験結果より、孤立多面体析出物周囲の歪みは $900^\circ\text{C} \times 1$ 時間以内に大きく増加すること、一方、 700°C においては析出物周囲の歪みは増加しないことを観測した。それゆえ、育成速度が $1.1\text{mm}/\text{min}$ の場合のSi結晶中でのas-grown析出物の挙動は次のように推定できる。(1) 1000°C 以上でas-grown析出物は $10^6/\text{cm}^3$ の密度で形成される。as-grown析出物の形態は孤立多面体であり、ミスフィット δ は非常に小さく $\delta \sim 0.002$ である。また、as-grown析出物は辺長 S が約 80nm まで成長する。(2) 900°C 付近では、as-grown析出物はほとんど成長しないが、ミスフィットは $\delta \sim 0.023$ まで増加する。また、新たに板状析出物が約 $1.5 \times 10^9/\text{cm}^3$ の密度で形成される。(3) 700°C 付近およびそれ以下の温度では格子間酸素の拡散が非常に小さいため、as-grown析出物はほとんど成長せず、また歪みも増加しない。

以上の考察から、 $1.1\text{mm}/\text{min}$ の速度で育成されたCZ-Si結晶中のas-grown析出物は周囲に大きな歪みをもたらしていると結論される。as-grown析出物は酸化膜耐圧を劣化するため、as-grown析出物周囲の歪みと酸化膜耐圧劣化の関係は今後の重要な課題となる。また、 $1.1\text{mm}/\text{min}$ の速度で育成されたCZ-Si結晶中には板状析出物も存在するはずである。しかしながら、現在LSIの製造に用いられているCZ-Si結晶において、as-grownの状態では板状析出物の存在は確認されていない。この理由は、as-grown状態のSi結晶中の板状析出物のサイズが小さいためであると考えられる。なぜならば、結晶育成時のSi結晶中においては、Siウエハを用いた本実験と比較して、析出物は結晶表面から十分に離れた位置に

存在しており、このため、析出物周囲の歪みの緩和を促進する原子空孔の供給が遅れ、それとともに板状析出物の成長が遅れる可能性が高いからである。

最後に、 $0.4\text{mm}/\text{min}$ の速度で育成したSi結晶中には、転位ループが存在することが知られている¹⁴⁾。以上の研究から、この転位ループの成因は次のように説明できる。育成速度が $0.4\text{mm}/\text{min}$ の場合、Si結晶は 1000°C から 800°C の温度領域を約5.8時間、 800°C から 600°C の温度領域を約10.8時間要して通過する¹³⁾。この熱履歴はそれぞれ本実験の $900^\circ\text{C} \times 4$ 時間以上および、 $700^\circ\text{C} \times 16$ 時間以上の条件に相当している。本実験から、 $900^\circ\text{C} \times 4$ - 16 時間の間に孤立多面体析出物が転位を発生することを明らかになった。それゆえ、 $0.4\text{mm}/\text{min}$ の速度で育成されたSi結晶中に存在する転位ループは、結晶育成時の 900°C 付近でas-grown析出物から発生したと考えられる。

5-5 第5章のまとめ

本章では、結晶育成時のas-grown析出物の低温 ($\leq 1000^\circ\text{C}$) 領域の挙動について研究した。まず、CZ-Siウエハから切り出した試料に $700^\circ\text{C} \times 8$ 時間+ $1100^\circ\text{C} \times 16$ 時間熱処理を施すことで、試料中に約 $10^9/\text{cm}^3$ の密度で孤立多面体析出物を形成した。その後、試料に 900°C あるいは 700°C で1-64時間の低温熱処理を行ない、孤立多面体析出物周囲の歪みと析出物の成長過程をTEMにより研究した。その結果、以下の知見を得た。

- (1)孤立多面体析出物周囲の歪みは $900^\circ\text{C} \times 1$ 時間熱処理中に大きく増加する。また、 $900^\circ\text{C} \times 4$ - 16 時間の間に析出物から転位が発生する。
- (2)孤立多面体析出物の成長レートは 900°C および 700°C で非常に小さい。

本実験結果をもとに結晶育成時のas-grown析出物の挙動を考察した。その結果、 $1.1\text{mm}/\text{min}$ の速度で育成時のSi結晶中のas-grown析出物の挙動は次のように推定できた。

- (1) 1000°C 以上でas-grown析出物は $10^6/\text{cm}^3$ の密度で形成される。as-grown析出物の形態は孤立多面体であり、ミスフィット δ は非常に小さく $\delta \sim 0.002$ である。また、as-grown析出物は辺長 S が約 80nm まで成長する。
- (2) 900°C 付近では、as-grown析出物はほとんど成長しないが、ミスフィット δ は $\delta \sim 0.023$ まで増加する。また、新たに板状析出物が約 $1.5 \times 10^9/\text{cm}^3$ の密度で形成される。

(3)700℃付近およびそれ以下の温度では格子間酸素の拡散が非常に小さいため、as-grown析出物はほとんど成長せず、また歪みも増加しない。

参考文献

- 1) W.Shockley and W.T.Read: Phys. Rev. 87 (1952) 835.
- 2) G.H.Plantinga: IEEE Trans. Electron Devices, ED-16 (1969) 394.
- 3) A.C.M.Wang and S.Kakihara: IEEE Trans. Electron Devices, ED-21 (1974) 667.
- 4) D.V.McCaughan and B.C.Wonsiewicz: J. Appl. Phys. 45 (1974) 4982.
- 5) K.Sueoka, N.Ikeda, T.Yamamoto and S.Kobayashi : Jpn. J. Appl. Phys., 34 (1995) 4599.
- 6) W.Bergholz, J.L.Hutchison and G.R.Booker : Semiconductor Silicon 1986, eds. H.R.Huff, B.Kolbesen and T.Abe (Electrochemical Soc., Pennington, 1986) p.874.
- 7) F.A.Ponce and S.Hahn : Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 31 (1984) 153.
- 8) W.A.Tiller, S.Hahn and F.A.Ponce : J. Appl. Phys., 59 (1986) 3255.
- 9) H.Bender : Phys. Stat. Sol., (a) 86 (1984) 245.
- 10) K.Sueoka, N.Ikeda, T.Yamamoto and S.Kobayashi : J. Appl. Phys., 74 (1993) 5437.
- 11) W.J.Taylor, U.Gosele and T.Y.Tan: J. Appl. Phys., 72 (1992) 2192.
- 12) K.Sueoka, N.Ikeda, T.Yamamoto and S.Kobayashi: Jpn. J. Appl. Phys., 33 (1994) L1507.
- 13) 篠山誠二、長谷部政美、山内剛 : 応用物理学会誌、60 (1991) 766.
- 14) S.Sadamitsu, S.Umeno, Y.Koike, M.Hourai, S.Sumita and T.Shigematsu : Jpn. J. Appl. Phys., 32 (1993) 3675.

第6章 CZ-Siウエハ中の酸素析出物によるOSF発生機構

6-1 序（従来の研究と問題点）

CZ-Siウエハ中には、熱処理条件によって各種の欠陥が誘起されることが知られている。その欠陥の一つは第3章で検討した転位であり、転位は低温（たとえば900℃）で形成された板状析出物から発生し、デバイスのリーク電流を増大させる。これに対し、CZ-Siウエハを1100℃程度で熱酸化処理した際、ウエハ表面に発生する酸化誘起積層欠陥(Oxidation induced Stacking Fault: OSF)の存在も広く知られている。OSFもリーク電流を増大させる^{1), 2)}ため、その構造および成長過程については非常に多くの研究がなされている^{3) 10)}。それらは次のように整理できる。

(1) OSFはFrankの部分転位に囲まれた、Siの{111}面上のextrinsic型欠陥である。

(2) OSFは熱酸化により発生した過剰な格子間Siを吸収して数十 μm のサイズに成長する。また、成長速度は酸化時間 t の -0.2 乗に比例する。

OSFの核としては、従来(1)ウエハ表面の機械的な傷、(2)鉄、銅、ニッケルなどの重金属不純物などが考えられてきた。これらを核として発生するOSFの特徴は、OSFのエッチピット長さがほぼ一定であることである。この理由は、核がウエハ表面にあり、酸化熱処理開始とともにOSFが発生したためであると推定されている。(1)の対策としてはウエハ研磨法の向上が図られ、また、(2)の対策としては酸化雰囲気の清浄化が精力的に行われ、現在ではこれらを核としたOSFの発生は十分に抑制されている。

ところで、1989年になって、Hasebeら¹¹⁾により酸素析出物がOSFの核となることが報告された。HasebeらはOSFが同心円状に高密度で発生する特殊なウエハを用い、OSFは約30nmの大きさの酸素析出物から発生すると推定した。それに続いて、Miyamuraら¹²⁾は転位を発生した析出物がOSFの核とならないことを、また、Marsdenら¹³⁾は孤立多面体析出物がOSFの核とならないことを示した。しかしながら、OSFを発生する析出物の形態と大きさを系統的に調査した研究は少なく、その詳細は不明である。前述したように、酸素析出物の形態と大きさは熱処理の温度依存性および時間依存性をそれぞれ持つため、これらの詳細を解明することにより、OSF発生を抑制できる可能性がある。

そこで、6枚の4分割ウエハ中に6種類の大きさの板状析出物を、また、4枚の4分割ウエハ中に4種類の大きさの孤立多面体析出物を別々に形成した。その後、すべてのウ

エハに酸化熱処理を施してOSFの密度を測定し、OSFの核となる酸素析出物の形態と大きさを調査した^{14) 16)}。また、OSF発生に伴う自由エネルギー変化を計算し、実験結果と比較することで、OSFの発生機構を考察した。さらに、本研究結果をもとに、OSF発生を抑制するSiウエハの前熱処理条件を提案した。

6-2 実験

表6-1の仕様を持つ3枚のSiウエハを、1本のCZ-Siインゴットのほぼ同一部から抽出した。次に、各ウエハをそれぞれ4分割し、12個の試料とした。そして、10個の試料を本実験に用いた。

表6-1 実験に用いたウエハの仕様

直径	6インチ
面方位	(100)
比抵抗	9-12 Ωcm (P型、Bドープ)
初期格子間酸素濃度	$(17.50 + 0.50) \times 10^{17} \text{atoms/cm}^3$

10個の試料から6個の試料を選択し、各6試料に800℃ x 1、4、8、16、32または64時間の熱処理をN₂雰囲気中でそれぞれ施した。これにより、各6試料中に6種類の大きさの板状析出物を別々に形成した（第2章図2-8(a)参照）。一方、残りの4個の試料に800℃ x 8時間の前熱処理後、1200℃ x 1、4、8、16時間の後熱処理をN₂雰囲気中でそれぞれ施した。これにより、各4試料中に4種類の大きさの孤立多面析出物を別々に形成した。ここで、800℃ x 8時間の前処理は析出物の密度をTEM観察可能な程度に増加させるために行った。以後、これらの熱処理を”析出物形成熱処理”と呼ぶ。次に、析出物形成熱処理により各試料中に形成された酸素析出物のサイズをTEM法により測定した。その後、すべての試料に1100℃ x 16時間の酸化熱処理を施した。

酸化熱処理後、各試料表面に発生したOSFの密度を以下の手順で測定した。まず、酸化熱処理により試料表面に形成された熱酸化膜をHFにより除去した。次に、Wright液¹⁷⁾による欠陥選択エッチング法により、試料表面を約 $5\mu\text{m}$ エッチングした。そして、試料表面を光学顕微鏡を用いて観察し、OSFのエッチピット密度を測定した。なお、Wright液の成分は、HF (60cc), HNO_3 (30cc), CrO_3 5モル水溶液 (30cc), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (2g), H_2O (60cc), CH_3COOH (60cc) である。また、OSFを高密度で発生した試料については、OSFのTEM観察を行なった。

析出物の密度は酸化熱処理後に赤外散乱トモグラフ法により測定した。そして、OSF密度の平均値と析出物密度の平均値の比（以後“OSF形成確率”と呼ぶ）を各試料について求めた。

6-3 実験結果

6-3-1 板状析出物密度とOSF密度の関係

図6-1(a)に $800^\circ\text{C} \times 16$ 時間の熱処理で形成された板状析出物のTEM明視野像を示す。観察方位は $[001]$ である。 $[100]$ に平行に見える線状の析出物を、格子歪みによるブラッグ反射のコントラストが取り囲んでいる。また、板状析出物は16時間後までは1枚のSi $\{001\}$ 面にのったほぼ正方形をしている。なお、析出物形成熱処理が32時間以上になると、転位を発生した板状析出物の存在も確認された（図6-1(b)）。

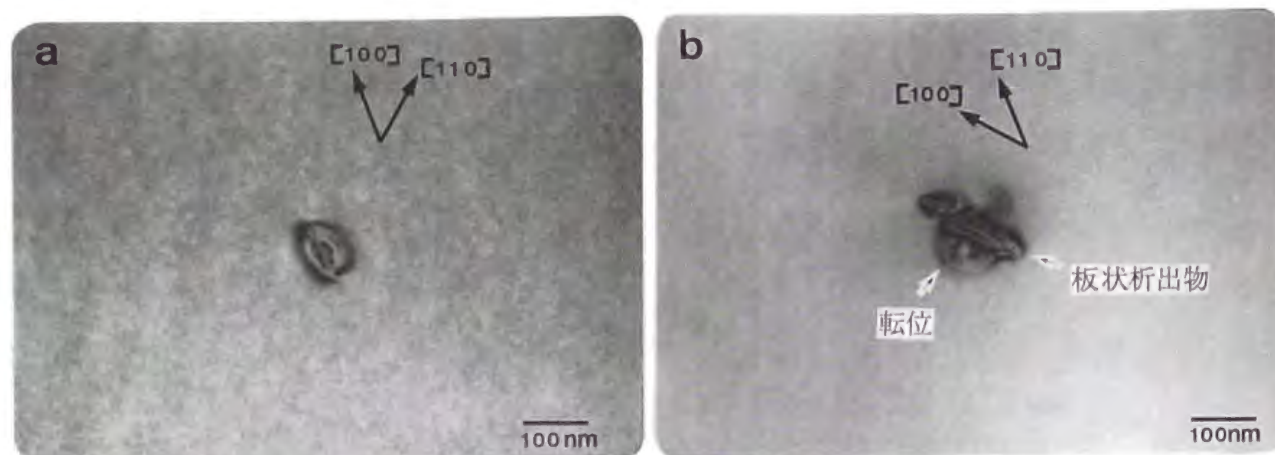


図6-1 板状析出物のTEM明視野像 (a) $800^\circ\text{C} \times 16$ 時間後、(b) $800^\circ\text{C} \times 64$ 時間後

図6-2に形成された板状析出物の対角線長 L に対するOSF密度、および析出物密度の測定結果を示す。ここでOSFの密度として、OSFのエッチピット数に寄与する体積（計測面積 \times エッチング量($5\mu\text{m}$)）を考慮して体積密度に換算した値を用いた。

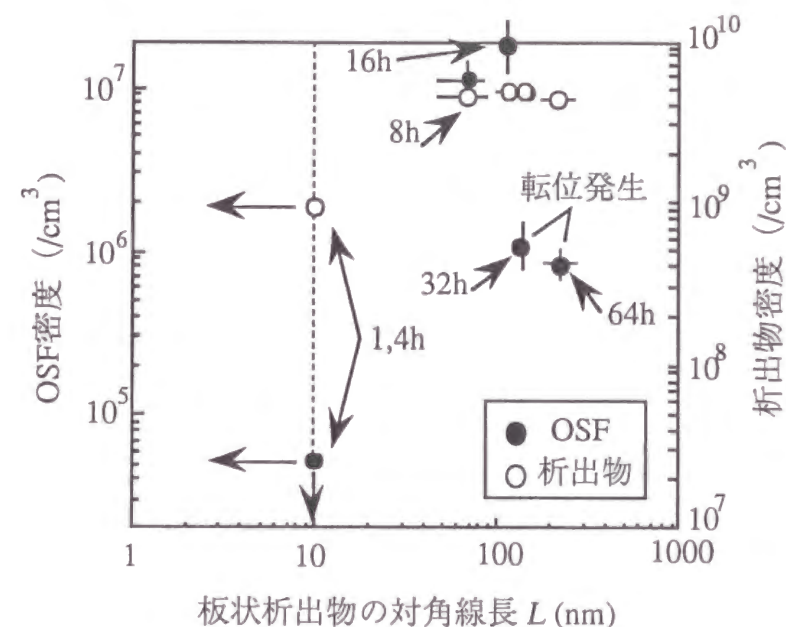


図6-2 OSF密度および析出物密度の対角線長 L 依存性

これより、OSF密度は形成された板状析出物の対角線長 L により変化することがわかる。一方、析出物密度は $10^9/\text{cm}^3$ 程度であり、 L によらずほぼ一定であった。なお、 $800^\circ\text{C} \times 1$ および4時間の析出物形成熱処理中の板状析出物の成長も $t^{1/2}$ 則に従うと仮定すると、第2章図2-8(a)より $L = 25\text{nm}$ （1時間後）および $L = 50\text{nm}$ （4時間後）と見積もられる。しかし、これらの板状析出物はそのサイズが小さいためTEM観察できなかった。この理由は、 $800^\circ\text{C} \times 4$ 時間以下の短時間熱処理では酸素の拡散が不十分であり、板状析出物がTEM観察可能なサイズまで成長できないためと考えられる。TEM観察の限界は約 10nm と考えられるので、これらの板状析出物の L は 10nm 以下と評価した。

図6-2の結果から、OSF形成確率を求めることができる。図6-3に、板状析出物の L に対するOSF形成確率を示す。これより以下のことがわかる。

- (1)対角線長 L が 10nm 以下の板状析出物は、OSFの核とならない。
- (2)対角線長 L が 70nm 以上の板状析出物は、OSFの核となりうる。
- (3)OSF形成確率は、高々0.5%程度である。また、 L が 140nm 以上になると転位を発生した板状析出物も存在し、OSF形成確率は0.01%程度に減少する。

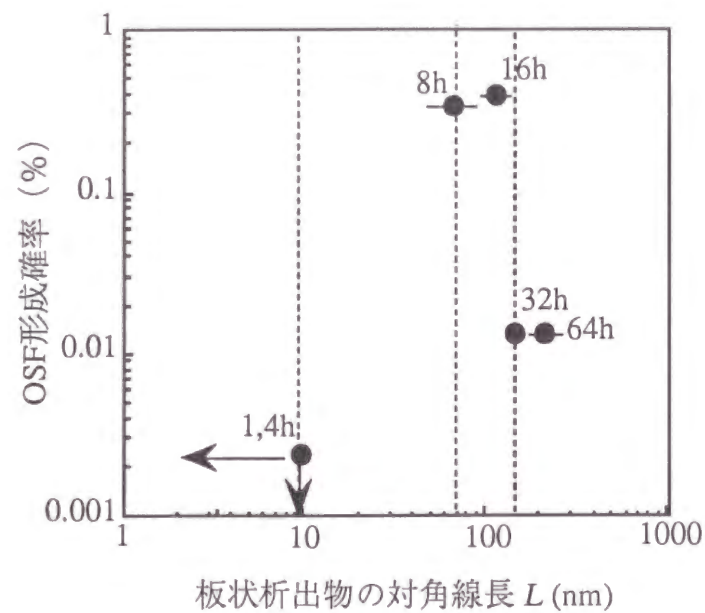


図6-3 OSF形成確率の対角線長 L 依存性

なお、OSFは酸化の極初期（1150℃で5分以内）に発生する¹⁾。この極短時間酸化中に析出物のサイズがわずかに変化するはずであるが、そのサイズ変化は無視した。

図6-4にはOSFを最も高密度で発生した試料（800℃ x 16時間+1100℃ x 16時間）中に存在したOSFのTEM明視野像を示す。

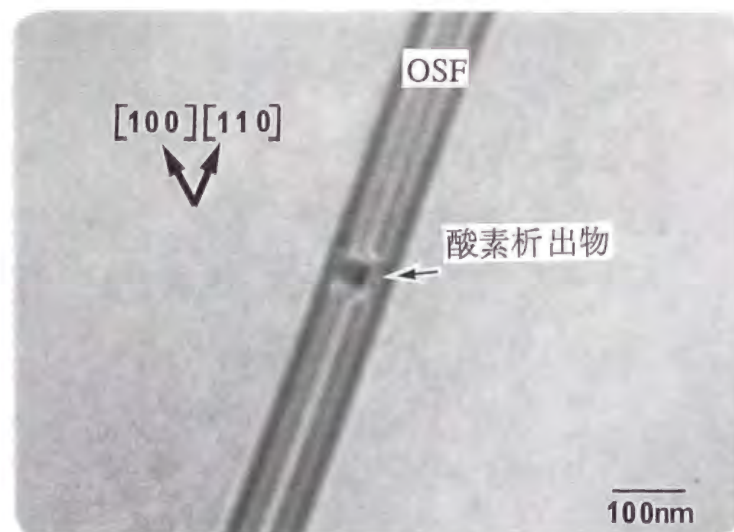


図6-4 OSFのTEM明視野像（800℃ x 16時間+1100℃ x 16時間）

OSFの中心には酸素析出物が存在しており、すでに報告されているように酸素析出物がOSFの核になっている¹⁾ことがわかる。なお、この酸素析出物は板状ではなく孤立多面体であるが、これは1100℃の酸化熱処理中に形態変化を完了してしまったためと思われる。

6-3-2 孤立多面体析出物密度とOSF密度の関係

図6-5に800℃ x 8時間+1200℃ x 16時間の熱処理で形成された孤立多面体析出物のTEM明視野像を示す。観察方位は[001]である。これより形成された孤立多面体析出物周囲の歪みは非常に弱いことがわかる。なお、いずれの試料中にも転位の存在は確認されなかった。

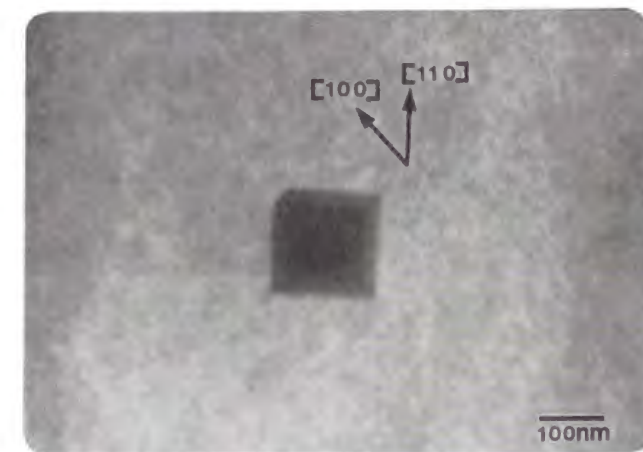


図6-5 800℃ x 8時間+1200℃ x 16時間後の孤立多面体析出物のTEM明視野像

図6-6に孤立多面体析出物の辺長 S に対するOSF密度、および析出物密度の測定結果を示す。

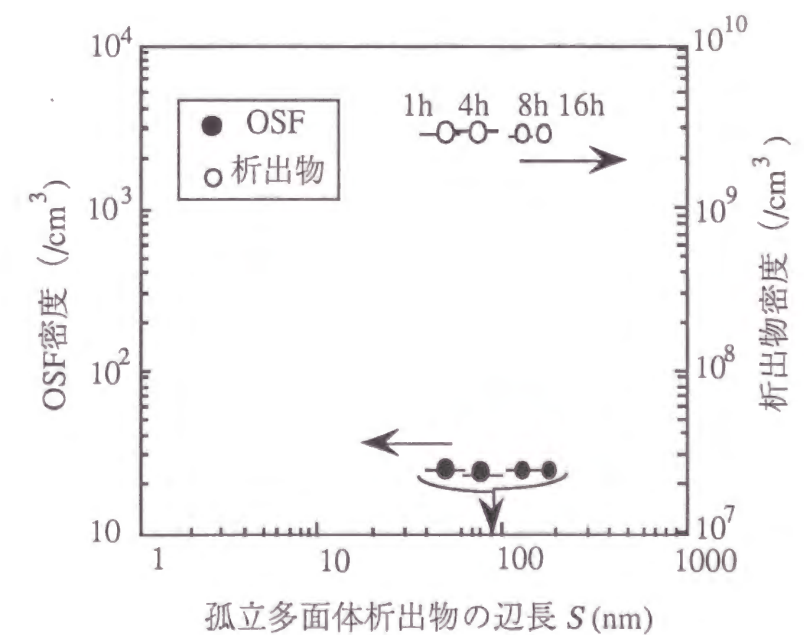


図6-6 OSF密度および析出物密度の辺長 S 依存性

これより、辺長 S が50nmから170nmの孤立多面体析出物は、OSFの核とならないことがわかる。一方、析出物密度は $10^9/\text{cm}^3$ 程度であり、 S によらずほぼ一定であった。

6-4 考察

この章では、まず、酸素析出物によるOSF発生に伴う自由エネルギー変化を計算し、OSFが発生する条件を求める。次に、計算と実験の比較を行い、OSFの発生機構について議論する。最後に、OSF発生の抑制技術を提案する。

6-4-1 OSF発生に伴う自由エネルギー変化

OSF発生に伴う自由エネルギー変化を計算する際、核となる酸素析出物の形態が球状の場合は計算が容易になる。酸素析出物にうち、孤立多面体析出物は形態が球状に近い。そこで、まず、球形析出物についてOSF発生に伴う自由エネルギー変化を計算し、その結果を孤立多面体析出物へと適用する。

A 球状析出物によるOSF発生

図6-7に示すような、半径 R の球状析出物の周りに、幅 da のOSFが発生する際の自由エネルギー変化 dG_{nuc} は(6-1)式で書ける。

$$dG_{nuc} = dG_I + dG_{SF} + dG_D + dG_{strain} . \quad (6-1)$$

ここで、 dG_I は格子間Siが格子間位置からOSFに取り込まれた時の化学ポテンシャル変化、 dG_{SF} は幅 da 、内径 R のOSFのエネルギー、 dG_D はOSF周囲のFrankの部分転位のエネルギー、そして dG_{strain} はOSF発生による析出物の歪みエネルギー変化である。

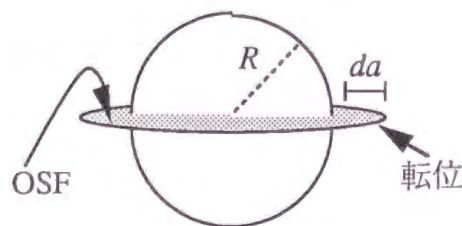


図6-7 球状析出物によるOSF発生

(6-1)式の右辺各項について順次計算する。

格子間SiがOSFに取り込まれた時の化学ポテンシャルの変化 dG_I は次式で書ける。

$$dG_I = -kT \ln \left(\frac{C_I}{C_I^*} \right) dN_S . \quad (6-2)$$

ここで、 k はボルツマン定数、 T は酸化温度、 C_I と C_I^* はそれぞれSi結晶中の格子間Si濃度と熱平衡格子間Si濃度であり、 dN_S はOSFを構成するSi原子数である。 dN_S は、 Ω_M をSiの原子体積として、

$$dN_S = \frac{2\pi R da b}{\Omega_M} , \quad (6-3)$$

と与えられる。なお、ここで、OSFの厚さを b (Siの(111)面間隔) とした。また、 da はSi結晶の(111)面内の最近接原子間距離と等しいと、

$$da = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} b , \quad (6-4)$$

となる。

析出物を取り囲む内径 R 、幅 da のOSF表面エネルギー dG_{SF} は次式で書ける($da \ll R$)。

$$dG_{SF} = 2\pi R da \gamma . \quad (6-5)$$

ここで、 γ はOSFの単位面積あたりの界面エネルギーである。

OSF周囲の転位はFrankの部分転位であり、バーガースベクトルが $(\vec{a}/3)[111]$ の刃状転位ループである。ここで \vec{a} はSi結晶の格子定数であり、バーガースベクトルの大きさは(111)面間隔 b に等しい。バーガースベクトルがループ面に垂直な円形転位ループの dG_D はすでに計算されていて、今の場合、Frankの部分転位によるエネルギーの変化 dG_D は転位芯の寄与を無視すると、

$$dG_D = 2\pi(R+da) \left[\frac{\mu b^2}{4\pi(1-\nu)} \left[\ln\left(\frac{R+da}{b}\right) + 1.53 \right] \right], \quad (6-6)$$

となる¹⁸⁾。ここで、 μ はSiの剛性率、 ν はSiのポアソン比である。

次に、球状析出物による dG_{strain} を導く。球状析出物による歪みエネルギー G_{strain} は(3-4)式より、

$$G_{strain} = 8\pi R^3 \mu \left(\frac{1}{1 + \frac{4\mu}{3K}} \right) \delta^2, \quad (6-7)$$

となる。ここで、 δ はミスフィットであり次式で定義される。

$$(1+\delta)^3 = V_P / V_M. \quad (6-8)$$

OSF発生による球状析出物の歪みエネルギー変化 dG_{strain} は次のように見積もることができる。第2章で定義した供給可能な自由体積を体積 V_M の球状の穴とし、その穴の周囲にOSFが発生すると仮定する。OSFの発生に伴い1原子面が加わると、図6-8のように、穴の体積は V_M から $V_M + \Delta V_M$ へ増加する。ここで、

$$V_M = 4/3 \pi (R_M)^3, \quad \Delta V_M = \pi (R_M)^2 b, \quad (6-9)$$

である。この時、(6-7) 式の δ は δ^D に変化し、 δ^D と δ の関係は (6-8) 式から次式で与えられる。

$$\delta^D = \delta - (1+\delta)b/4R_M. \quad (6-10)$$

故に、 dG_{strain} は

$$dG_{strain} = 8\pi R^3 \mu \left(\frac{1}{1 + \frac{4\mu}{3K}} \right) ((\delta^D)^2 - \delta^2), \quad (6-11)$$

となる。(6-10) 式の関係を用い、主要項のみとると

$$dG_{strain} \cong -4\pi R^2 \mu b \left(\delta - \frac{b}{8R} \right) / \left(1 + \frac{4\mu}{3K} \right), \quad (6-12)$$

となる。なお、ここで R_M と R の差は小さいので、両者を等しいとした。

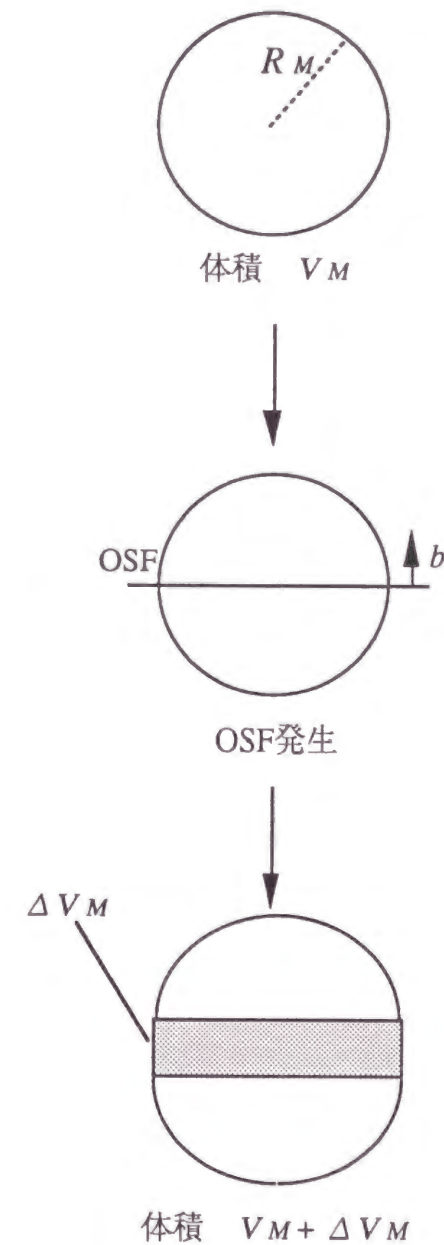


図6-8 OSF発生に伴う穴の体積の変化

以上で(6-1)式の右辺各項の導出ができた。(6-2), (6-5), (6-6), (6-12)式を(6-1)式へ代入し、 dG_{nuc} を計算する。計算には表2-6に示す物性値を用いた。

球状析出物の周りに、幅 δ のOSFが発生する際の自由エネルギー変化 dG_{nuc} は析出物の半径 R 、ミスフィット δ 、格子間Siの過飽和度 C_i/C_i^* の関数となるが、(6-1)式において、 dG_i は過飽和度を非常に大きくしても dG_{nuc} への寄与は小さく無視できる。また、 dG_{SF} の dG_{nuc} への寄与も小さく、無視した。故に、 dG_{nuc} は(6-13)式に示すように、球状析出物の半径 R およびミスフィット δ のみの関数となる。

$$dG_{nuc} \cong -79.6 \times 10^{-18} \times R^2 \left[\delta - \frac{0.04}{R} - \frac{0.06}{R} (\ln(R) + 2.69) \right]. \quad (6-13)$$

ここで、 dG_{nuc} の単位は(J)であり、 R の単位は(nm)である。図6-9に、 $R = 50\text{nm}$ と $R = 100\text{nm}$ の時の dG_{nuc} の計算結果を示す。これより、 dG_{nuc} は δ の減少関数であり、 $\delta > \delta^{nuc}$ の時OSFが発生可能である。

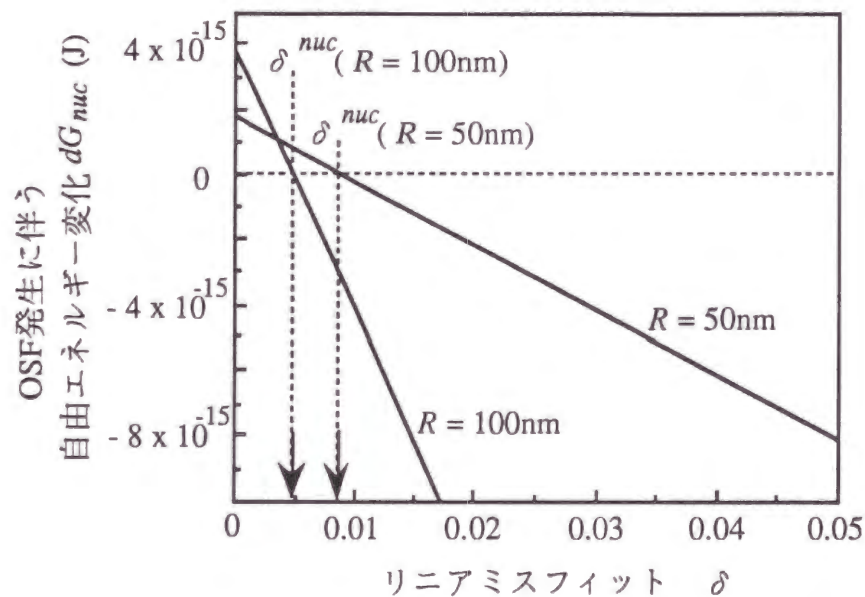


図6-9 dG_{nuc} の δ 依存性の計算結果

球状析出物の半径 R を同一体積の孤立多面体析出物の辺長 S に換算し、 S に対する δ^{nuc} を求めた。図6-10に計算結果を示す。図中の影領域が、OSF発生可能な領域である。これより、OSFの発生は、 S が大きいほど、また、 δ が大きいほど起こりやすいことがわかる。

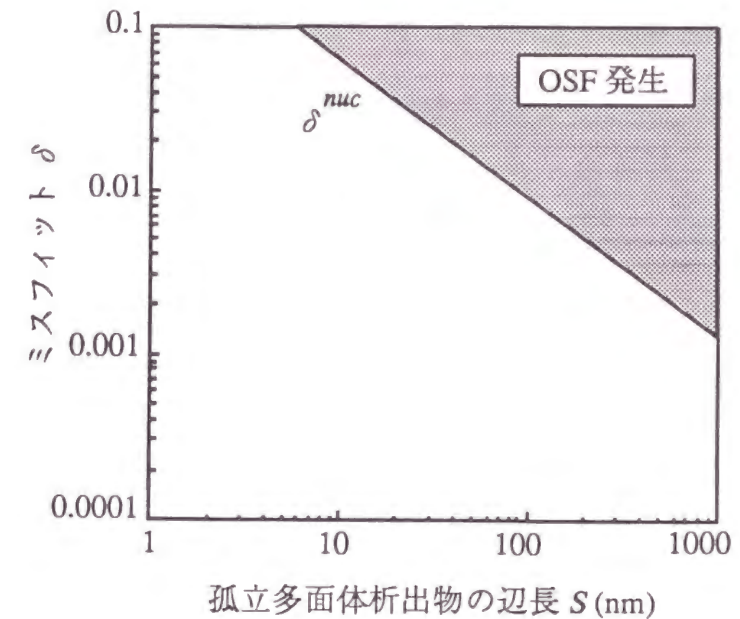


図6-10 孤立多面体析出物についての δ^{nuc} の計算結果

B 回転楕円体析出物によるOSF発生

つぎに、板状析出物によるOSF発生機構を考察する。OSF発生にともなう自由エネルギー変化を計算する際、板状析出物の形態を回転楕円体で近似すると、計算が容易になる。そこで、回転楕円体析出物についてOSF発生にともなう自由エネルギー変化を計算し、その結果を板状析出物へと適用する。

図6-11に示すような、Si(100)面上の、アスペクト比 β 、長軸 L_p 、短軸 d_p の回転楕円体析出物の中心を通るSi(111)面上に、OSFが発生する際の自由エネルギー変化 dG_{nuc} を考える。OSFの外周はFrankの部分転位であり、バーガスベクトルを $b(=a/3\langle 111 \rangle)$ とおく。

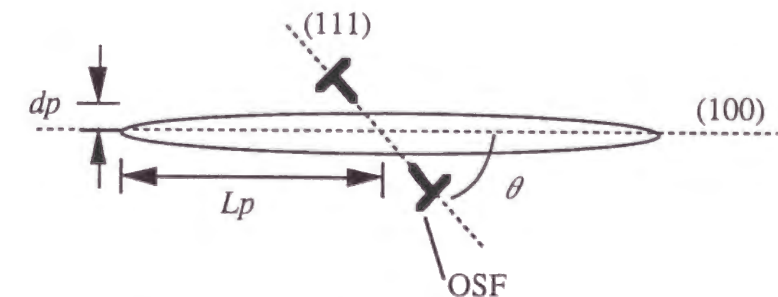


図6-11 回転楕円体析出物によるOSF発生

ここで、(6-1)式の右辺各項のうち格子間SiがOSFに取り込まれた時の化学ポテンシャルの変化 dG_i と dG_{SF} の dG_{nuc} への寄与は小さいので、 dG_D と dG_{strain} のみを計算する。

Si(100)面とSi(111)面のなす角度を θ ($=54.7^\circ$)と書く。析出物の形状はSi [111]方向から見ると、長軸 L_P 、短軸 $\sim (d_P / \sin \theta)$ の楕円形である。そこで、OSFの周囲の転位ループの形状を、図6-12に示すように長軸 $L_P + da$ 、短軸 $(d_P / \sin \theta) + da$ の楕円形と仮定する。

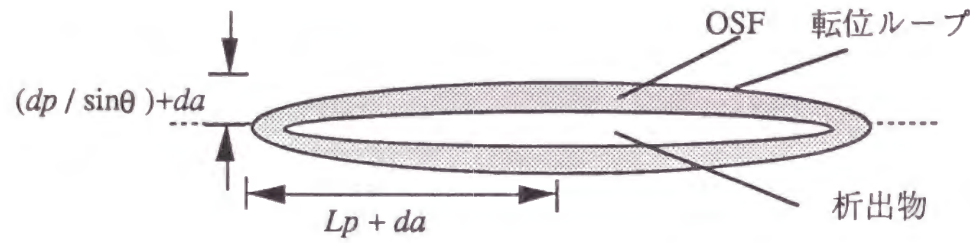


図6-12 OSF周囲の転位ループの形状 (Si [111]方向から見た図)

楕円形状をした転位ループのエネルギーの計算は難しい。そこで、ここでは、転位ループの形状を長方形で近似する。このとき、(1)長方形の各辺の長さは $2(L_P + da)$ 、 $2((d_P / \sin \theta) + da)$ である。(2)短辺は短いので、この部分による歪みエネルギーは無視する。この近似は、板状析出物のアスペクト比 β が非常に小さいため、良い近似になっていると考えられる。このとき、転位によるエネルギー変化 dG_D は、

$$dG_D = 4(L_P + da) \left[\frac{\mu b^2}{4\pi(1-\nu)} \left[\ln \left(\frac{(d_P / \sin \theta) + da}{b} \right) + 1.14 \right] \right], \quad (6-14)$$

となる^{18),19)}。

回転楕円体析出物の体積を V_P とする。析出物による歪みエネルギー G_{strain} は(2-3)式より

$$G_{strain} = \frac{9}{2} \pi \beta \mu \delta^2 V_P, \quad (6-15)$$

となる。

OSF発生による回転楕円体析出物の歪みエネルギー変化 dG_{strain} については次のように考える。供給可能な自由体積を長軸を L_M 、短軸を d_M 、(アスペクト比： β)、体積を V_M の回転楕円体の穴とする。この穴の周囲にOSFが発生し、厚さ b の1原子面が加わると、図6-13のように、穴の体積は V_M から $V_M + \Delta V_M$ へ増加する。

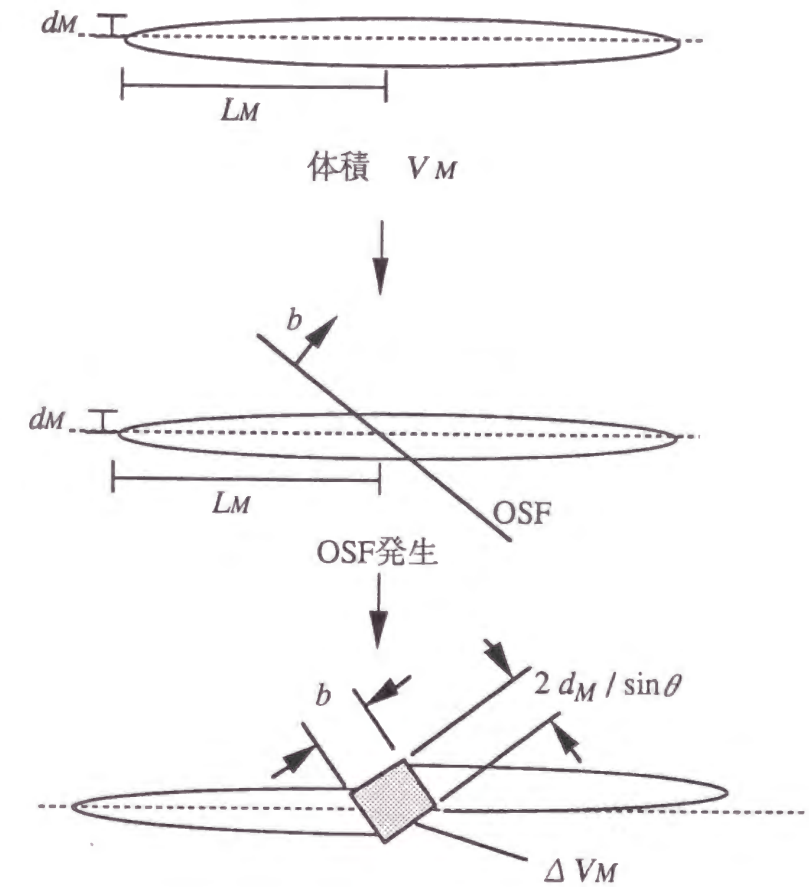


図6-13 OSF発生に伴う析出物の穴の体積の変化

ここで、

$$V_M = \frac{4}{3} \pi (L_M)^2 d_M, \quad \Delta V_M = \pi L_M b (d_M / \sin \theta), \quad (6-16)$$

である。この時、(6-8)式の δ は δ^D に変化し、 δ^D と δ の関係は(6-17)式で書ける。

$$\delta^D = \delta - (1 + \delta)b / (4 L_M \sin \theta). \quad (6-17)$$

故に、 dG_{strain} は

$$dG_{strain} = \frac{9}{2} \pi \beta \mu V_P ((\delta^D)^2 - \delta^2), \quad (6-18)$$

となり、(6-17)式の関係を用い、主要項のみとると、

$$dG_{strain} \cong -\frac{3\pi^2 \beta^2 \mu (L_P)^2 b}{\sin \theta} \left(\delta - \frac{b}{8L_P \sin \theta} \right), \quad (6-19)$$

となる。

(6-14), (6-19)式を(6-1)式へ代入し、回転楕円体析出物の周りにOSFが発生する際の自由エネルギー変化 dG_{nuc} を計算する。 dG_{nuc} は析出物のアスペクト比 β 、長軸 L_P およびミスフィット δ の関数となる。 β の値を 2.4×10^{-2} (実測値) とすると、 dG_{nuc} は回転楕円体析出物の長軸 L_P およびミスフィット δ のみの関数となり、(6-20)式で与えられる。

$$dG_{nuc} \cong -4.9 \times 10^{-19} \times (L_P)^2 \left[\delta - \frac{0.05}{L_P} - \frac{6.5}{L_P} (\ln(1 + 0.094 \times L_P) + 1.14) \right]. \quad (6-20)$$

ここで、 dG_{nuc} の単位は(J)であり、 L_P の単位は(nm)である。図6-14に、 $L_P = 50\text{nm}$ と $L_P = 100\text{nm}$ の時の dG_{nuc} の計算結果を示す。これより、 dG_{nuc} は δ の減少関数であり、 $\delta > \delta^{nuc}$ の時、OSFが発生可能である。

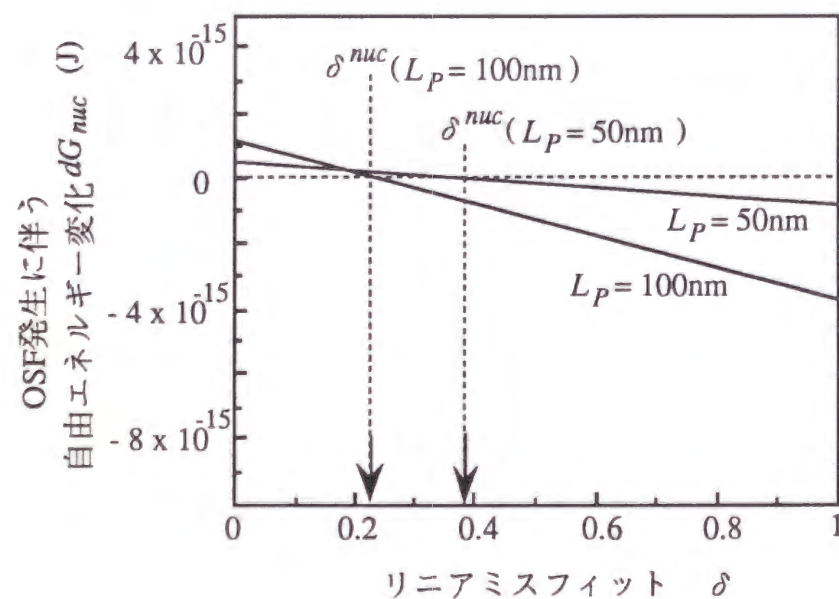


図6-14 dG_{nuc} の δ 依存性の計算結果

長軸 L_P の2倍の値を板状析出物の対角線長 L として、 L に対する δ^{nuc} を求めた。図6-15に計算結果を示す。計算には表2-6に示す物性値を用いた。図中の影領域が、OSF発生可能な領域である。これより、OSFの発生は、 L が大きいほど、また、 δ が大きいほど起こりやすいことがわかる。

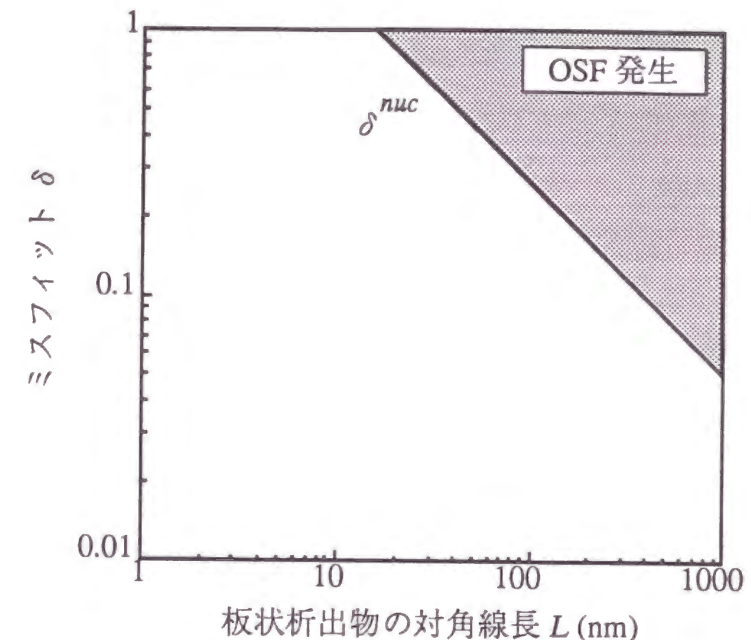


図6-15 板状析出物についての δ^{nuc} の計算結果

6-4-2 実験と計算の比較

図6-16には、孤立多面体析出物についての δ^{nuc} の計算結果と、本実験で形成した孤立多面体析出物についての S に対する δ もプロットした。ここで、 S はTEM観察による実測値を、 δ は S の実測値等をもとに第2、3章で述べた点欠陥輸送理論を用いて計算した値である。この結果と、計算で求めた δ^{nuc} とを比較すると、本実験で形成された孤立多面体析出物は、 S 、 δ ともにOSFが発生するには十分に小さいことがわかる。すなわち、計算は形成された孤立多面体析出物がOSFが発生しないという実験結果を良く説明する。孤立多面体析出物がOSFの核となるためには、 δ あるいは S が、図6-16中の影領域に入る程度に増加する必要がある。しかし、孤立多面体析出物は高温で形成されるため、 δ が大きく増加する可能性は小さい。また、 δ が0.001程度のまま、 S が増加して影領域に入るためには、 S は1000nm以上にまで成長せねばならない。しかし、現在のCZ-

Siウエハ内の格子間酸素濃度程度では、 S は高々300nm程度にしかない。以上の考察から、孤立多面体析出物はOSFの核にならないと結論できる。

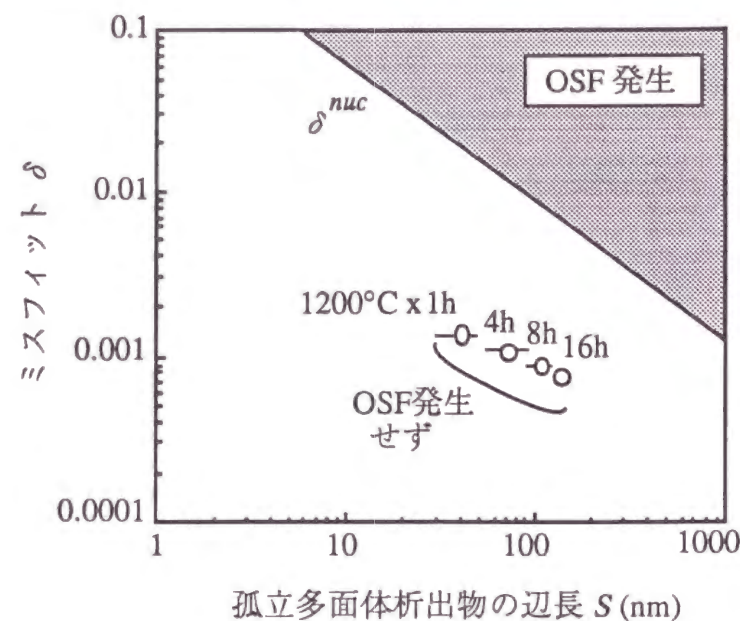


図6-16 孤立多面体析出物についての実験と計算の比較

図6-17中には、板状析出物についての δ^{nuc} の計算結果と、本実験で形成した板状析出物についての L に対する δ もプロットした。

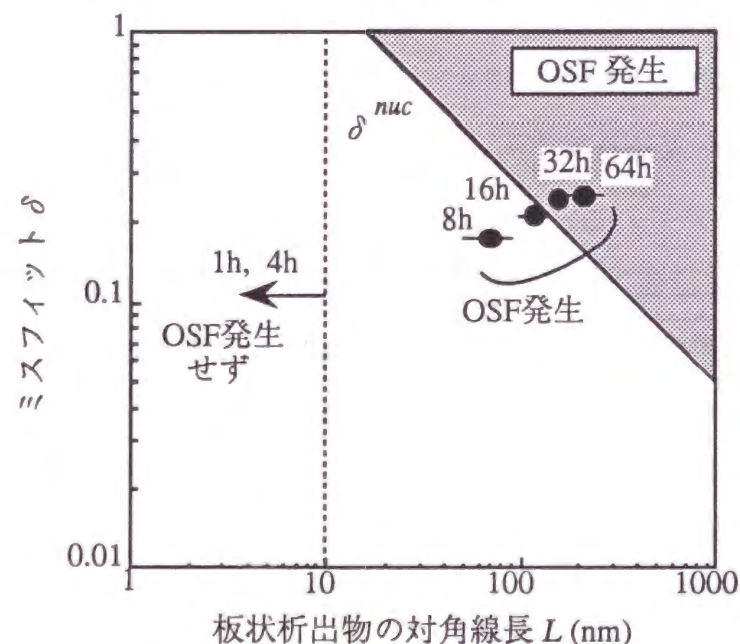


図6-17 板状析出物についての実験と計算の比較

板状析出物の δ の値は約0.2であり、孤立多面体析出物の値より約2桁高い。実験では、 L が約70nm以上の板状析出物からのOSF発生が確認されているが、計算では、 δ が約0.2の時、 L が約100nm以上の板状析出物からOSFが発生することになる。しかしながら、(1)計算において、OSF周囲の転位ループの形状を長方形で近似していること、(2)実験において、板状析出物の L やアスペクト比の測定誤差があること等を考えると、実験と計算は良い一致を示しているといえる。故に、板状析出物が成長し、 L が約70nm以上になるとOSFの核となるという実験結果は、OSF発生に伴い、(6-1)式で表される自由エネルギー変化が負になるためであるとして説明できる。

以上、 L が約70nm以上の板状析出物がOSFの核となりうることを説明してきたが、図6-4からわかるようにOSF形成確率は高々0.5%程度である。この値については今のところ定量的な説明はできない。すべての板状析出物がOSFの核とならない定性的な説明としては、(1)ある板状析出物がOSFを発生すると、OSF周囲の格子間Si濃度が大きく低下する。そのため、OSFの周囲に存在する板状析出物はOSFの核となれない。(2)同一ウエハ内の板状析出物に L の分布があり、 L の大きいものだけがOSFの核となる。等の理由が考えられる。

L が140nm以上の時、OSF形成確率は0.01%程度に減少した。この理由は、板状析出物の形成熱処理後、ウエハ内に板状析出物が発生した転位が存在する（図6-1(b)）ため、この転位が格子間Siの吸収源となり、格子間Si濃度が低下するからであると考えられる。

6-4-3 OSFの抑制技術

本研究の結果から、孤立多面体析出物はOSF核となることがわかった。また、第3章で述べたように、板状析出物は高温熱処理を受けると孤立多面体に形態を変化する。そのため、OSFを発生する可能性のある試料に高温前熱処理を施して、OSF核となる板状析出物を孤立多面体に変化させるのがOSFの抑制に有効であると考えられる。

図6-18に、1280°C x 1時間熱処理（Ar雰囲気中）によるOSF抑制効果を示す。図6-18 (a)は、OSFを発生する可能性のある試料に、1100°C x 16時間の酸化処理を施した後の試料の表面写真である。写真において白いコントラストを呈している領域には、OSFのエッチピットが高密度に存在している。一方、図6-18 (b)は、同じロットの試料に、

1280℃ x 1時間前熱処理（Ar雰囲気中）を施し、そして1100℃ x 16時間の酸化処理を施した後の試料の表面写真である。明らかにOSFのエッチピットは生じていない。

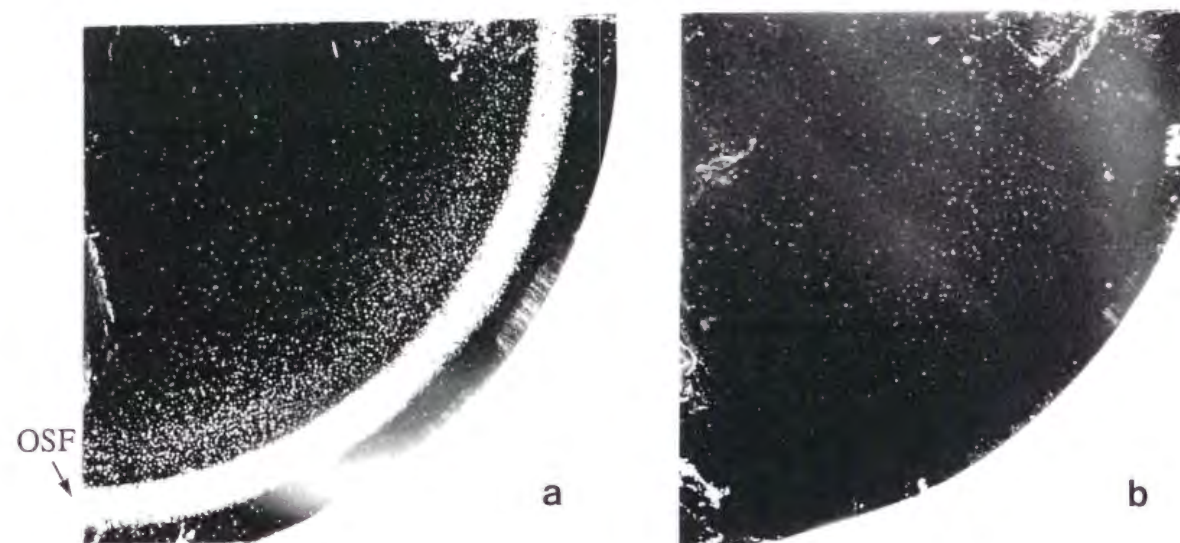


図6-18 高温前熱処理によるOSF抑制効果

この結果から、1280℃ x 1時間の前熱処理を施したウエハはOSFを発生しないことがわかる。すなわち、ウエハに高温熱処理を施す本方法はOSFの抑制技術として有効である。

6-5 第6章のまとめ

第6章では、酸素析出物によるOSFの発生機構を解明するために、6枚の4分割ウエハ中に6種類の大きさの板状析出物を、また、4枚の4分割ウエハ中に4種類の大きさの孤立多面体析出物を別々に形成した。その後、すべてのウエハに酸化熱処理を施してOSFの密度を測定し、OSFの核となる酸素析出物の形態と大きさを調査した。主要な実験結果は以下の通りである。

- (1)対角線長 L が10nm以下の板状析出物は、OSFの核とならない。
- (2)対角線長 L が70nm以上の板状析出物は、OSFの核となりうる。
- (3)辺長 S が50nmから170nmの孤立多面体析出物は、OSF核とならない。

この実験結果を説明するために、OSF発生に伴う自由エネルギー変化を計算した。そして、OSFを発生する条件を求めた。さらに、実験と比較することで、OSF発生に伴う自由エネルギー変化 $dG_{nuc} < 0$ となる場合にOSFが発生することがわかった。

本研究結果をもとに、OSFを発生する可能性のあるウエハに高温前熱処理を施して、OSF核となる板状析出物の形態を孤立多面体に変化させるOSF発生の抑制技術を提案した。

参考文献

- 1) K.V.Ravi, C.J.Varker and C.E.Valk : J.Electrochem. Soc. 120 (1973) 553.
- 2) Y.Hokari and H.Shiraki : Jpn. J.Appl. Phys. 45 (1974) 263.
- 3) A.M-R.Lin, R.W.Dutton, D.A.Antoniadis, and W.A.Tiller, J. Electrochem. Soc. 128 (1981) 1121.
- 4) D.A.Antoniadis, J. Electrochem. Soc. 129 (1982) 1093.
- 5) B.Leroy, J. Appl. Phys. 50 (1979) 7996.
- 6) D.A.Antoniadis, and I.Moskowitz, J. Appl. Phys. 53 (1982) 6788.
- 7) S.M.Hu, J. Appl. Phys. 45 (1974) 1567.
- 8) B.Leroy, J. Appl. Phys. 53 (1982) 4779.
- 9) P.Fahey, G.Barbuscua, M.Moslehi, and R.W.Dutton, Appl. Phys. Lett. 46 (1985) 748.
- 10) 柿下和彦、藤原晃男、大田英二、坂田亮、材料科学 23 (1987) 205.
- 11) M.Hasebe, Y.Takeoka, S.Shinoyama and S.Naito : Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L1999.
- 12) Y.Miyamura and M.Imai : Proc. Symp. on advanced Science and Technology of Silicon Materials, Kona, Hawaii, 1991 (Japan Society for the Promotion of Science The 145th Committee) p.63.
- 13) K.Marsden, S.Sadamitsu, M.Hourai, S.Sumita and T.Shigematsu : Semiconductor Silicon 1994, Vol.94-10, eds. H.R.Huff, W.Bergholz and K.Sumino, (The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1994) p.684.
- 14) K.Sueoka, M.Akatsuka, K.Nishihara, T.Yamamoto and S.kobayashi : Materials Science Forum, 196-201 (1995) 1737.
- 15) T.Yamamoto, K.Sueoka and N.Ikeda : Inst. Phys. Conf. Ser., No. 135 Chapter 1 (1993) 31.
- 16) S.Sadamitsu, M.Okui, K.Sueoka, K.Marsden and T.Shigematsu : Jpn. J. Appl. Phys., 34 (1995) L597.
- 17) M.W.Jenkins : J. Electrochem. Soc. 124 (1977) 757.
- 18) J.P.Hirth and J.Lothe : Theory of Dislocations ed. by J.Wiley (1982) p.161, 169.
- 19) 鈴木秀次: 転位論入門、(1967) アグネ p.76.

第7章 総括

本章では、本研究を総括し、最後に今後の課題について述べる。

本研究では、LSIの基板として最もよく用いられるCZ法により育成されたSi単結晶について、(1) 酸素析出物の形態と成長過程、(2) as-grown析出物の形態、サイズと結晶育成時の挙動、および(3) 酸素析出物によるOSF発生機構、について検討した。本研究の内容と新たに得られた知見を以下に整理する。

第2章では、低温(700-900℃)熱処理において、形態の熱処理時間依存性を700時間までTEM観察により調査した。また、板状析出物の成長過程も同時にTEM観察および赤外吸収法により調査した。その結果、以下の知見を得た。

(1) 800℃および900℃において、400から700時間の熱処理中に析出物の形態が板状から多面体の集合体に変化する。一方、700℃においては700時間まで析出物の形態は板状である。

(2) 板状析出物の成長は、対角線長、厚さともに $t^{1/2}$ 則に従った3次元成長である。

板状から多面体の集合体への形態変化を説明するために、析出物による界面エネルギー(G_γ)と歪みエネルギー(G_σ)を計算した。その結果、この形態変化は G_σ が G_γ より優勢な状態を保ったまま起こっていることがわかった。また、板状析出物の成長過程は、回転楕円体析出物の酸素拡散律速成長モデルにより説明できることを示した。

第3章では、低温(900℃)+高温(1100℃)熱処理において、板状から孤立多面体への形態変化機構をTEM観察により調査した。また、孤立多面体析出物の成長過程も同時にTEM観察および赤外吸収法により調査した。さらに、酸素析出物による転位の発生機構についても検討した。その結果、以下の知見を得た。

(1) 900℃ x 1-16時間前処理の場合に板状から孤立多面体に、また、900℃ x 64時間前処理の場合に板状から多面体の集合体に形態変化する。

(2) 孤立多面体析出物の成長は、辺長 S が $t^{1/2}$ 則に従った3次元成長である。

(3) 転位は低温前処理中(たとえば900℃ならば4時間以上)に板状析出物から発生する。

板状から孤立多面体への形態変化を説明するために、析出物による界面エネルギー(G_γ)と歪みエネルギー(G_σ)を計算した。その結果、この形態変化は G_γ が G_σ より優勢になったため起こったことがわかった。また、孤立多面体析出物の成長過

程は、球状析出物の酸素拡散律速成長モデルにより説明できることを示した。さらに、転位を発生した孤立多面体析出物および、転位を発生していない孤立多面体析出物の形成過程を次のように推定した。(1)低温前処理後に板状析出物が転位を発生していなければ、高温後処理中に転位を伴わない孤立多面体析出物が形成される。(2)低温前処理後に板状析出物が転位を発生していれば、高温後処理中に転位を伴った孤立多面体析出物が形成される。

第4章では、as-grown析出物の形態およびサイズを赤外トモグラフ法およびTEM法により調査した。その結果、以下の知見を得た。

(1)as-grown析出物の形態は孤立多面体である。

(2)as-grown析出物のサイズは辺長 S が約80nmである。

as-grown析出物の形成温度領域を明らかにするために、孤立多面体析出物が辺長 $S = 80\text{nm}$ まで成長するのに要する等温熱処理時間を見積もった。その結果、as-grown析出物は結晶育成時の高温 ($\geq 1000^\circ\text{C}$) 領域で形成されることがわかった。

第5章では、as-grown析出物の結晶育成時の挙動を推定するために、CZ-Siウエハ中に形成した孤立多面体析出物の低温 (700°C あるいは 900°C) 熱処理による挙動をTEM法により調査した。その結果、以下の知見を得た。

(1)孤立多面体析出物周囲の歪みは $900^\circ\text{C} \times 1$ 時間熱処理中に大きく増加する。また、析出物は $900^\circ\text{C} \times 4\text{--}16$ 時間の間に転位を発生する。

(2)孤立多面体析出物の成長レートは 900°C および 700°C で非常に小さい。

本実験結果をもとに結晶育成時のas-grown析出物の挙動を考察した。その結果、 1.1mm/min の速度で育成時のSi結晶中のas-grown析出物の挙動は次のように推定できた。

(1) 1000°C 以上でas-grown析出物は $10^6/\text{cm}^3$ の密度で形成される。as-grown析出物の形態は孤立多面体であり、ミスフィット δ は非常に小さく $\delta \sim 0.002$ である。また、as-grown析出物は辺長 S が約80nmまで成長する。

(2) 900°C 付近では、as-grown析出物はほとんど成長しないが、ミスフィット δ は $\delta \sim 0.023$ まで増加する。また、新たに板状析出物が約 $1.5 \times 10^9/\text{cm}^3$ の密度で形成される。

(3) 700°C 付近およびそれ以下の温度では格子間酸素の拡散が非常に小さいため、as-grown析出物はほとんど成長せず、また歪みも増加しない。

第6章では、酸素析出物によるOSF発生機構を、核となる酸素析出物の形態とサイズに注目して、赤外トモグラフ法、TEM法および欠陥選択エッチング法により調査した。その結果、以下の知見を得た。

(1)対角線長 L が10nm以下の板状析出物は、OSFの核とならない。

(2)対角線長 L が70nm以上の板状析出物は、OSFの核となりうる。

(3)辺長 S が50nmから170nmの孤立多面体析出物は、OSF核とならない。

この実験結果を説明するために、OSF発生に伴う自由エネルギー変化を計算した。そして、OSFを発生する条件を求めた。さらに、実験と比較することで、OSF発生に伴う自由エネルギー変化 $dG_{\text{OSF}} < 0$ となる場合にOSFが発生することがわかった。また、本実験結果をもとに、OSFを発生する可能性のあるウエハに高温前熱処理を施して、OSF核となる板状析出物の形態を孤立多面体に変化させるOSF発生の抑制技術を提案した。

最後に今後の課題として以下の4つを挙げる。

(1)CZ-Siウエハ表面近傍 (約 $10\mu\text{m}$ 以内) における酸素析出挙動の解明

(2)CZ-Siウエハ内部における酸素析出物等による不純物ゲッタリング機構の解明

(3)CZ-Si単結晶育成時の酸素析出挙動の解明

(4)CZ-Siウエハの大口径化に伴う強度低下の抑制

(1)については、本研究ではウエハ内部の酸素析出挙動を研究したが、ウエハ表面近傍では酸素の外方拡散や点欠陥の注入等が起こるため、酸素析出挙動がウエハ内部と大きく異なる可能性が高い¹⁾。LSIはウエハ表面近傍にて製造されるため、表面近傍の酸素析出挙動を理解することは、LSIの製造歩留り向上のためにも重要となる。

(2)については、ウエハ内部に酸素析出物や転位、積層欠陥等を高密度に発生させた領域 (Intrinsic Gettering 層: IG層) を作製し、IG層で不純物 (鉄、銅、ニッケル等) をゲッタリングする技術が行われている²⁾。しかしながら、酸素析出物等による不純物ゲッタリング機構には不明な点も多く、また、理想的なIG層の構造 (たとえば酸素析出物の密度やサイズ、転位の発生状況等) もよくわかっていない。LSIの製造歩留り向上のため不純物ゲッタリング機構を解明する必要がある、理想的なIG層の構造を見いだすことおよび、そのIG層を作製する技術の開発が期待される。

(3)については、CZ-Si単結晶育成時に形成される酸素析出物が酸化膜の絶縁性を劣化することが知られている。このため、結晶育成時の酸素析出挙動を解明する必要がある。しかしながら、実験によりこれを解明するのは困難であるため、最近、計算機

シミュレーションによる結晶育成時の酸素析出挙動の推定結果が報告され始めている³⁾。今後、計算に用いる物性値の信頼性向上による、計算機シミュレーションのさらなる高精度化が期待される。

(4)については、ウエハの大口径化に伴い、熱処理中にウエハにスリップが導入されたりウエハが反ったりする、すなわち強度が低下する可能性がある。強度低下を抑制するため、ウエハ内部の酸素濃度および、酸素析出の制御が重要となる⁴⁾。

今後は、本研究の延長線上にあるこれらの課題を解明することにより、CZ-Siウエハのさらなる高品質化を実現したいと考えている。

参考文献

- 1) J.Furukawa, N.Iwaoka and H.Furuya : Materials Science Forum, 196-201 (1995) 1725.
- 2) たとえば、岸野正剛：超LSI材料、プロセスの基礎、（1987）オーム社 p.83.
- 3) 奥井正彦：第42回応用物理学関係連合講演会 講演予稿集 No.1、(1995) p.192.
- 4) たとえば、角野浩二：結晶加工と評価技術第145委員会 第68回研究会試料、(1994) p.4.

Appendix 1

Avramiの式（本文(2-1)式）の導出

析出物の形態は球状であり、その半径を R とする。また、その成長は酸素の拡散律速であると仮定する。Fickの第1法則により、析出物の中心から距離 r の球面を通過する酸素原子のフラックス J_0 は、

$$J_0 = 4\pi r^2 D_0 \left(\frac{\partial C_0(r)}{\partial r} \right)_{r=R}, \quad (\text{A1-1})$$

と書ける。ここで D_0 は酸素の拡散定数であり、 $C_0(r)$ は析出物の中心から距離 r の位置における酸素原子の濃度である。析出反応が定常状態になっていると仮定すると、Fickの第2法則から、距離 r の位置における酸素原子の濃度 $C_0(r)$ は、

$$C_0(r) = C_0^\infty + \frac{R}{r} (C_0^i - C_0^\infty), \quad (\text{A1-2})$$

で与えられる¹⁾。ここで、 C_0^i は界面の酸素原子の濃度であり、 C_0^∞ は析出物から十分離れた結晶中の酸素原子の濃度である。析出物界面における酸素原子の濃度勾配は(A1-2)式を r で微分し、 $r=R$ とおくことにより、

$$\left(\frac{\partial C_0}{\partial r} \right)_{r=R} = \frac{1}{R} (C_0^\infty - C_0^i), \quad (\text{A1-3})$$

で与えられる。故に、析出物に流入する酸素原子のフラックスは(A1-3)式を(A1-1)式に代入し、さらに $r=R$ とおくことで、

$$J_0 = 4\pi R D_0 (C_0^\infty - C_0^i), \quad (\text{A1-4})$$

となる。

一方、成長速度とフラックスの間には、

$$J_0 = 4\pi R^2 \frac{dR}{dt} \frac{2}{\Omega_p}, \quad (\text{A1-5})$$

の関係がある。ここで、 Ω_p は SiO_2 1分子の体積である。

(A1-4)式と(A1-5)式を等しいとおくことにより、析出物の成長速度は、

$$\frac{dR}{dt} = \frac{\Omega_p D_0}{2R} (C_0^\infty(t) - C_0^i), \quad (\text{A1-6})$$

となる。ここで、結晶中の酸素濃度については熱処理時間 t の関数であることから、 $C_0^\infty(t)$ と記述を変えてある。

さて、析出物の密度 N が熱処理時間 t によらず一定であり、 t 時間後の半径 R がすべての析出物について等しいとする。このとき溶質保存則から、

$$\frac{4}{3} \pi R^3 N = \frac{\Omega_p}{2} (C_0^\infty(0) - C_0^\infty(t)), \quad (\text{A1-7})$$

と書ける。ここで、 $C_0^\infty(0)$ は初期の結晶中の酸素濃度である。 $t \rightarrow \infty$ における析出の最終状態においては、

$$\frac{4}{3} \pi R_f^3 N = \frac{\Omega_p}{2} (C_0^\infty(0) - C_0^i), \quad (\text{A1-8})$$

となる。ここで、 R_f は析出終了時の球状析出物の半径である。

パラメータ

$$\zeta = \left(\frac{R}{R_f} \right)^3 = \frac{(C_0^\infty(0) - C_0^\infty(t))}{(C_0^\infty(0) - C_0^i)}, \quad (\text{A1-9})$$

を導入すると、(A1-6)式は

$$\frac{d\zeta}{dt} = \frac{3}{2\tau} \zeta^{1/3} (1 - \zeta), \quad (\text{A1-10})$$

となる。ここで、

$$\tau = \frac{R_f^2}{D_0 \Omega_p (C_0^\infty(0) - C_0^i)}, \quad (\text{A1-11})$$

である。

さて、次式は(A1-10)式の厳密解のよい近似になっている²⁾。

$$1 - \zeta = 1 - \left(\frac{R}{R_f}\right)^3 = e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{3/2}}. \quad (\text{A1-12})$$

(A1-12)式に(A1-9)式を代入することにより、Avramiの式(本文(2-1)式)が得られる。

なお、Avramiの式は析出物の形態によらず成立する。

参考文献

- 1) J. Burke : The Kinetics of Phase Transformations in Metals, (Pergamon Press, 1965) p.163.
- 2) J.W.Christian : The Theory of Transformation in Metals and Alloys, 2nd ed. (Pergamon press, 1975) Part I, p.525.

Appendix 2

SiO₂ 1分子あたりの界面エネルギー (G_γ) の導出

A.球状析出物(本文(3-1)式)

析出物の形態は球状であり、その半径を R とする。この析出物の全界面エネルギー(G_γ)_{tot}は、

$$(G_\gamma)_{tot} = 4\pi R^2 \gamma, \quad (\text{A2-1})$$

で与えられる。ここで、 γ は単位面積あたりの界面エネルギーである。また、この析出物中に含まれるSiO₂の分子数 N_P は

$$N_P = \frac{4\pi R^3}{3\Omega}, \quad (\text{A2-2})$$

で与えられる。ここで、 Ω はSiO₂ 1分子の歪み体積である。(A2-1)式および(A2-2)式から、球状析出物中のSiO₂ 1分子あたりの界面エネルギー(G_γ)は、

$$G_\gamma = \frac{3\Omega\gamma}{R}, \quad (\text{A2-3})$$

となる。

なお、SiO₂ 1分子の歪み体積 Ω とSiO₂ 1分子の無歪み体積 Ω_P の関係を与える本文(3-2)式および(3-3)式の導出過程はAppendix 3において示す。

B.回転楕円体析出物(本文(2-2)式)

析出物の形態は長軸 $L/2$ 、短軸 $d/2$ の回転楕円体であり、そのアスペクト比 β は1より十分に小さいとする。この時、全界面エネルギー(G_γ)_{tot}は、

$$(G_\gamma)_{tot} = 2\pi \left(\frac{L}{2}\right)^2 \gamma, \quad (\text{A2-4})$$

で与えられる¹⁾。ここで、 γ は単位面積あたりの界面エネルギーである。また、この析出物中に含まれるSiO₂の分子数 N_p は

$$N_p = \frac{4\pi \left(\frac{L}{2}\right)^2 \left(\frac{d}{2}\right)}{3\Omega}, \quad (\text{A2-5})$$

で与えられる¹⁾。ここで、 Ω はSiO₂ 1分子の歪み体積である。(A2-4)式および(A2-5)式から、球状析出物中のSiO₂ 1分子あたりの界面エネルギー (G_γ) は、

$$G_\gamma = \frac{3\Omega\gamma}{2R} \beta^{-2/3}, \quad (\text{A2-6})$$

となる。ここで、 R はこの析出物と同一体積を持つ球状析出物の半径である。

さて、Appendix 3で示すように、母相、析出物ともに等方弾性体であると仮定すると、界面の変位は析出物の中心からの距離 r に比例する。このため、回転楕円体析出物の場合、短軸方向の変位成分は非常に小さいことになり、このため析出物の体積はほとんど変化しないことになる。このため、(A2-6)式において、 $\Omega = \Omega_p$ とすることができ²⁾。これにより、本文(2-2)式が導びかれる。

参考文献

- 1) J. Burke: The Kinetics of Phase Transformations in Metals, (Pergamon Press, 1965) p.136.
- 2) 小林純夫: 私信。

Appendix 3

SiO₂ 1分子あたりの歪みエネルギー (G_e) の導出

A.球状析出物 (本文(3-4)式)

母相中に半径 R の球状析出物が存在する場合の歪み場を考える。簡単のため、母相、析出物とも等方弾性体であると仮定する。極座標系 r, θ, ϕ 方向における変位成分を u, v, w と書く。今の場合、

$$\frac{\partial}{\partial \theta} = \frac{\partial}{\partial \phi} = v = w = 0, \quad (\text{A3-1})$$

と考えてよいから、以下の公式を得る¹⁾。

1)歪み成分

$$e_{rr} = \frac{\partial u}{\partial r}, \quad e_{\theta\theta} = e_{\phi\phi} = \frac{u}{r}, \quad e_{\theta\phi} = e_{\phi r} = e_{r\theta} = 0. \quad (\text{A3-2})$$

2)応力成分

$$a_{rr} = (\lambda + 2\mu) \frac{\partial u}{\partial r} + 2\lambda \frac{u}{r}, \quad a_{\theta\theta} = a_{\phi\phi} = \lambda \frac{\partial u}{\partial r} + 2(\lambda + \mu) \frac{u}{r}, \quad a_{\theta\phi} = a_{\phi r} = a_{r\theta} = 0. \quad (\text{A3-3})$$

3)平衡状態における弾性方程式 (体積力が無いとき)

$$(\lambda + 2\mu) \frac{\partial u}{\partial r} \left(\frac{\partial u}{\partial r} + 2 \frac{u}{r} \right) = 0. \quad (\text{A3-4})$$

となり、一般解は

$$u = Ar + B/r^2 \quad (\text{A3-5})$$

で与えられる。ここで、 λ, μ はラーメの定数である。

(A3-5)式から、析出物中では

$$u = Ar \quad (\text{A3-6})$$

となり、母相中では

$$u = B/r^2 \quad (\text{A3-7})$$

となる。

応力成分は、析出物中では(A3-6)式を(A3-3)式に代入することで、

$$a_{rr} = a_{\theta\theta} = a_{\phi\phi} = (3\lambda + 2\mu) A = 3KA, \quad (\text{A3-8})$$

で与えられる。ここで、

$$K = (3\lambda + 2\mu) / 3, \quad (\text{A3-9})$$

は析出物の体積弾性率である。一方、母相中では、

$$a_{rr} = -4\mu \frac{B}{r^3}, a_{\theta\theta} = a_{\phi\phi} = -2\mu \frac{B}{r^3}, \quad (\text{A3-10})$$

であり、 μ は母相の剛性率である。

さて、無歪みの球状析出物の半径を R_P 、析出物に供給可能な球状の穴の半径を R_M 、析出物の歪み半径を R とする。今の場合、 $R_P > R > R_M$ である。従って、界面における変位は析出物について、

$$u = R - R_P \quad (\text{A3-11})$$

となり、母相について、

$$u = R - R_M \quad (\text{A3-12})$$

となる。故に、(A3-6)式と(A3-11)式から、

$$A = (R / R_P) - 1 \quad (\text{A3-13})$$

を、(A3-7)式と(A3-12)式から、

$$B = (R_M)^2 (R - R_M) / R_M \quad (\text{A3-14})$$

を得る。ここで、

$$\varepsilon = \left(\frac{R}{R_M}\right) - 1, \quad \delta = \left(\frac{R_P}{R_M}\right) - 1, \quad (\text{A3-15})$$

とおくと、界面での力の釣り合い条件 ((A3-8)式の a_r と(A3-10)式の a_r が等しい) より、

$$\varepsilon = \frac{\delta}{1 + (4\mu / 3K)}, \quad (\text{A3-16})$$

の関係、すなわち本文(3-3)式を得る。ここで、 δ はリニアミスフィットであり、本文(2-7)式で定義される量である。また、(A3-15)式から、

$$(1 + \varepsilon)^3 = \frac{\Omega}{\Omega_M (1 + X + Y)}, \quad (\text{A3-17})$$

および

$$(1 + \delta)^3 = \frac{\Omega_P}{\Omega_M (1 + X + Y)}, \quad (\text{A3-18})$$

の關係を用いて、本文(3-2)式を得る。

さて、歪みエネルギーの変化量 dG_σ は次式で書ける。

$$dG_\sigma = \frac{1}{2} (e_{rr} a_{rr} + e_{\theta\theta} a_{\theta\theta} + e_{\phi\phi} a_{\phi\phi}). \quad (\text{A3-19})$$

(A3-19)式に、析出物中の歪みおよび応力成分を代入し、 r について0から R_P まで積分することで、析出物に蓄えられる歪みエネルギーを得る。同様に、母相中の歪みおよび応力成分を代入し、 r について R_M から ∞ まで積分することで、母相に蓄えられる歪みエネルギーを得る。両者を合計することで、全歪みエネルギー量 $(G_\sigma)_{tot}$ が(A3-20)式のように求められる。

$$(G_\sigma)_{tot} = 8\pi R^3 \mu \varepsilon \delta. \quad (\text{A3-20})$$

(A3-20)式より、半径 R の球状析出物中の SiO_2 の分子数を考慮することで、 SiO_2 1分子あたりの歪みエネルギー (G_σ) (本文(3-4)式) が導びかれる。

B. 回転楕円体析出物 (本文(2-3)式)

析出物の形態は長軸 $L/2$ 、短軸 $d/2$ の回転楕円体であり、そのアスペクト比 β は1より十分に小さいとする。この時、全歪みエネルギー $(G_\sigma)_{tot}$ は(A3-20)式を用いて、

$$(G_\sigma)_{tot} = 6\pi^2 \beta R^3 \mu \delta^2, \quad (\text{A3-21})$$

で与えられる²⁾。ここで、 R はこの析出物と同一体積を持つ球状析出物の半径である。また、回転楕円体析出物については $\Omega = \Omega_P$ とできる (Appendix 2)、すなわち、本文(3-2)式より $\varepsilon = \delta$ となり、(A3-21)式においてこの関係を使っている。

この析出物中に含まれる SiO_2 の分子数 N_P は

$$N_P = \frac{4\pi R^3}{3\Omega_P}, \quad (\text{A3-22})$$

で与えられる。(A3-21)式および(A3-22)式から、回転楕円体析出物中の SiO_2 1分子あたりの歪みエネルギー (G_e) (本文(2-3)式) が導かれる。

参考文献

- 1) A.E.H. Love : A Treatise on the Mathematical Theory of Elasticity, (Dover Publications, 1944) p.142.
- 2) J. Burke : The Kinetics of Phase Transformations in Metals, (Pergamon Press, 1965) p.136.

Appendix 4

x 、 y (本文(2-11)式) の導出

析出物に流入する酸素原子のフラックス J_0 は(A1-4)式で書け、同様に析出物に流入する原子空孔のフラックス J_V は、

$$J_V = 4\pi R D_V (C_V^\infty - C_V^i), \quad (\text{A4-1})$$

と書ける。

一方、析出物から流出する格子間Si原子のフラックス J_I は

$$J_I = -4\pi R D_I (C_I^\infty - C_I^i), \quad (\text{A4-2})$$

となる。ここで、 D_j ($j = V, I$) は原子空孔($j = V$)および格子間Si原子($j = I$)の拡散定数であり、 C_j^∞ ($j = V, I$) は結晶中の濃度、そして、 C_j^i ($j = V, I$) は界面の濃度を表している。

さて、本文(2-8)式より、 $J_0 : J_V = 2 : x$ および、 $J_0 : J_I = 2 : y$ の関係式が得られる。それ故、この関係式に(A1-4)式、(A4-1)式および(A4-2)式を代入することにより、 x 、 y (本文(2-11)式) が得られる。なお、本文(2-11)式は析出物の形態によらず成立する。

Appendix 5

自由エネルギー変化 (dG_i ($j = O, V, I$)) の導出¹⁾

A. 球状析出物

本文(2-13a)式における dG_0 は次式で書ける。

$$dG_0 = dN_P (kT \ln \frac{C_0^*}{C_0^i})^2 + d(N_P (G_\sigma + G_\gamma)). \quad (A5-1)$$

ここで、右辺第1項は格子間酸素原子の化学ポテンシャル変化であり、第2項は歪みエネルギー (G_σ) と界面エネルギー (G_γ) の変化の合計である。さて、右辺第2項は、

$$d(N_P(G_\sigma + G_\gamma)) = dN_P (G_\sigma + G_\gamma) + N_P (dG_\sigma + dG_\gamma), \quad (A5-2)$$

であり、(A5-2)式の右辺第1項は本文(3-1)式と(3-4)式を代入すると求めることができる。一方、(A5-2)式の右辺第2項は次のように求められる。

まず、 dG_σ は

$$dG_\sigma = \frac{\partial G_\sigma}{\partial Z} dZ, \quad (A5-3)$$

と書ける。ここで dZ は

$$dZ = dX + dY = -Z \frac{dN_P}{N_P}, \quad (A5-4)$$

である。次に、 dG_γ は本文(3-1)式を使って、

$$dG_\gamma = \frac{\partial G_\gamma}{\partial N_P} dN_P + \frac{\partial G_\gamma}{\partial Z} dZ = -\frac{\Omega \gamma}{R} \frac{dN_P}{N_P} - \frac{3\gamma}{R} \frac{\partial \Omega}{\partial Z} Z \frac{dN_P}{N_P}, \quad (A5-5)$$

と書ける。本文(3-1)式、(3-4)式および(A5-3)式～(A5-5)式を(A5-2)式に代入する。そして(A5-2)式を(A5-1)式に代入して整理すると、本文(3-14a)式が導出できる。

次に、本文(2-13b)式における dG_V は、 $dN_P = 0$ より、次式で書ける。

$$dG_V = dN_V (kT \ln \frac{C_V^*}{C_V^i}) + N_P (dG_\sigma + dG_\gamma). \quad (A5-6)$$

ここで、右辺第1項は原子空孔の化学ポテンシャル変化であり、第2項は歪みエネルギー (G_σ) と界面エネルギー (G_γ) の変化の合計である。さて、右辺第2項のうち、 dG_σ は

$$dG_\sigma = \frac{\partial G_\sigma}{\partial Z} dZ, \quad (A5-7)$$

である。ここで dZ は

$$dZ = dX = \frac{dN_V}{N_P}, \quad (A5-8)$$

である。一方、 dG_γ は $dN_P = 0$ より

$$dG_\gamma = \frac{\partial G_\gamma}{\partial Z} dZ = \frac{3\gamma}{R} \frac{\partial \Omega}{\partial Z} \frac{dN_V}{N_P}, \quad (A5-9)$$

と書ける。(A5-7)式～(A5-9)式を(A5-6)式に代入し整理すると、本文(3-5b)式が導出できる。

最後に、本文(3-5c)式における dG_I の導出であるが、これは dG_V と同様の過程で導出できる。

B. 回転楕円体析出物

酸素析出物の形態が回転楕円体であっても、本文(2-13a)式における dG_0 は(A5-1)式で書ける。また、(A5-1)式の右辺第2項は(A5-2)式で書ける。さらに、(A5-2)式の右辺第1項は本文(2-2)式と(2-3)式を代入すると求めることができる。一方、(A5-2)式の右辺第2項は、回転楕円体析出物の場合、次のように求められる。

まず、 dG_σ は

$$dG_\sigma = -\frac{dN_P}{N_P} \frac{\partial G_\sigma}{\partial Z} Z, \quad (\text{A5-10})$$

と書ける。次に、 dG_γ は本文(2-2)式を使って、

$$dG_\gamma = \frac{\partial G_\gamma}{\partial N_P} dN_P = -\frac{dN_P}{N_P} \frac{\Omega_P \gamma}{2R} \beta^{-2/3}, \quad (\text{A5-11})$$

となる。本文(2-2)式、(2-3)式および(A5-10)式、(A5-11)式を(A5-2)式に代入する。そして(A5-2)式を(A5-1)式に代入して整理すると、本文(2-14a)式が導出できる。

酸素析出物の形態が回転楕円体であっても、本文(2-13b)式における dG_v は(A5-6)式で書ける。(A5-6)式の右辺第2項のうち、 dG_γ は $dN_P=0$ より0となる。次に、 dG_σ は、

$$dG_\sigma = \frac{\partial G_\sigma}{\partial Z} \frac{dN_V}{N_P}, \quad (\text{A5-12})$$

と書ける。(A5-12)式を(A5-6)式に代入し整理すると、本文(2-14b)式が導出できる。

最後に、本文(2-14c)式における dG_t の導出であるが、これは dG_v と同様の過程で導出できる。

参考文献

1) 小林純夫：私信。

Appendix 6

酸素析出物サイズの時間依存性の導出

A. 球状析出物

析出物の形態は球状であり、その半径を R とする。また、その成長は酸素の拡散律速であると仮定する。酸素析出物の成長レートは(A1-6)式で与えられる。すなわち、

$$\frac{dR}{dt} = \frac{\Omega_P D_O}{2R} (C_O^\infty - C_O^i), \quad (\text{A6-1})$$

である。ここで、 Ω_P は SiO_2 1分子の体積であり、 D_O は酸素の拡散定数である。また、 C_O^i は界面の酸素原子の濃度であり、 C_O^∞ は析出物から十分離れた結晶中の酸素原子の濃度である。

(A6-1)式を t で積分することにより、球状析出物サイズの時間依存性、すなわち本文(3-6)式を得る。

B. 回転楕円体析出物¹⁾

析出反応が定常状態になっていると仮定すると、Fickの第2法則から、回転楕円体析出物の周囲の酸素原子の濃度は、

$$C_O(\zeta) = (C_O^i - C_O^\infty) \frac{\text{arc cot } \zeta}{\text{arc cot } \zeta_0} + C_O^\infty, \quad (\text{A6-2})$$

で与えられ、析出物に流入する酸素原子のフラックスは、

$$J_O = -\frac{4\pi\alpha}{\text{arc cot } \zeta_0} D_O (C_O^\infty - C_O^i), \quad (\text{A6-3})$$

で与えられる。ここで、 C_O^i は界面の酸素原子の濃度であり、 C_O^∞ は析出物から十分離れた結晶中の酸素原子の濃度である。また、 D_O は酸素の拡散定数である。さらに、 α 、 ζ 、（および η ）は回転楕円体座標であり、 $\zeta = \zeta_0$ は回転楕円体析出物の長軸 $L/2$ 、短軸 $d/2$ およびアスペクト比 β と以下の関係がある。

$$\frac{L}{2} = \alpha \sqrt{\zeta_0^2 + 1}, \quad \frac{d}{2} = \alpha \zeta_0, \quad \zeta_0 = \beta / \sqrt{1 - \beta^2}. \quad (\text{A6-4})$$

さて、回転楕円体析出物の体積 V_P は(A6-4)式より、

$$V_P = (4\pi/3) \alpha^3 (\zeta_0^2 + 1) \zeta_0, \quad (\text{A6-5})$$

であり、 V_P と析出物に流入する酸素原子のフラックスの間には

$$\frac{dV_P}{dt} = \frac{\Omega_P}{2} J_O, \quad (\text{A6-6})$$

の関係があるので、(A6-6)式に(A6-3)式と(A6-5)式を代入して整理すると、(A6-7)式を得る。

$$\frac{d\alpha^2}{dt} = \frac{\Omega_P D_O (C_O^\infty - C_O^i)}{(\zeta_0^2 + 1) \zeta_0 \arccot \zeta_0}. \quad (\text{A6-7})$$

(A6-7)式に(A6-4)式を代入し、 $\beta \ll 1$ ($\zeta_0 \ll 1$) の近似を用いると回転楕円体析出物の成長レートとして(A6-8)式を得る。

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{L}{2} \right)^2 \equiv \frac{2\Omega_P D_O (C_O^\infty - C_O^i)}{\pi \beta}, \quad (\text{A6-8a})$$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{d}{2} \right)^2 \equiv \frac{2\beta \Omega_P D_O (C_O^\infty - C_O^i)}{\pi}, \quad (\text{A6-8b})$$

(A6-8)式を t で積分し、整理することで回転楕円体析出物のサイズの時間依存性、すなわち本文(2-15)式を得る。

参考文献

1) 小林純夫：私信。

発表論文

- (1) K.Sueoka, N.Ikeda, T.Yamamoto and S.Kobayashi, "Morphology of oxide precipitates in Czochralski silicon crystals" : Materials Science Forum, 117-118 (1993) 523.
- (2) K.Sueoka, N.Ikeda, T.Yamamoto and S.Kobayashi, "Morphology and growth process of thermally induced oxide precipitates in Czochralski silicon" : J. Appl. Phys., 74 (1993) 5437.
- (3) T.Yamamoto, K.Sueoka and N.Ikeda, "Mapping of oxidation stacking faults in Czochralski silicon wafers" : Inst. Phys. Conf. Ser., No. 135 Chapter 1 (1993) 31.
- (4) K.Sueoka, N.Ikeda, T.Yamamoto and S.Kobayashi, "Morphology change of oxide precipitates in Czochralski silicon during two-step annealing" : Semiconductor silicon 1994, (1994) 732.
- (5) K.Sueoka, N.Ikeda and T.Yamamoto, "Morphology and size distribution of oxide precipitates in as-grown Czochralski silicon crystals" : Appl. Phys. Lett., 65 (1994) 1686.
- (6) K.Sueoka, N.Ikeda, T.Yamamoto and S.Kobayashi, "Growth process of polyhedral oxide precipitates in Czochralski silicon crystals annealed at 1100°C" : Jpn. J. Appl. Phys., 33 (1994) L1507.
- (7) K.Sueoka, N.Ikeda, T.Yamamoto and S.Kobayashi, "Morphology change of oxide precipitates in Czochralski silicon during two-step annealing" : J. Electrochem. Soc., 141 (1994) 3588.
- (8) S.Sadamitsu, M.Okui, K.Sueoka, K.Marsden and T.Shigematsu, "A model for the formation of oxidation-induced stacking faults in Czochralski silicon" : Jpn. J. Appl. Phys., 34 (1995) L597.
- (9) K.Sueoka, N.Ikeda, T.Yamamoto and S.Kobayashi, "Behavior of oxide precipitates in Czochralski silicon during crystal growth" : Jpn. J. Appl. Phys., 34 (1995) 4599.
- (10) K.Sueoka, M.Akatsuka, K.Nishihara, T.Yamamoto and S.kobayashi, "Generation of oxidation induced stacking faults in CZ silicon wafers" : Materials Science Forum, 196-201 (1995) 1737.

謝辞

本研究をまとめるにあたり、親切なご指導とご鞭撻を賜りました、京都大学時代の恩師であります、同大学工学部 万波通彦教授に謹んで感謝の意を表します。また、有益なご助言を頂きました京都大学工学部 大谷隆一教授、山口正治教授に感謝いたします。さらに、大阪大学藤田英一名誉教授には、酸素析出、転位論等について親切なご指導を賜りました。ここに深く感謝いたします。

本研究は、筆者が所属している住友金属工業株式会社未来技術研究所において行われたものです。本研究の機会を与えて頂くとともに有益なご討論ならびにご指導を頂きました同社総合研究開発センタ 林豊センタ長、同社 住友芳夫支配人、中山了技監、未来技術研究所 廣島龍夫所長、志田善明副所長、前原泰裕エレクトロニクス材料研究部長、新谷昭企画調整室参事、総合研究開発センタ 日野谷重晴基礎研究部長、関彰主任研究員に深く感謝致します。また、有益なご討論ならびにご助言をいただきました、Stanford大学W.A.Tiller名誉教授、大森靖也愛媛大学教授、川勝久三前住友金属工業上席研究主幹に深く感謝いたします。

本研究を遂行するにあたり、実験、解析、議論、論文執筆等を通じて、親切丁寧なご指導をいただきました小林純夫上席研究主幹に深く感謝致します。また、有益なご指導、ご助言に加え、公私ともに大変お世話になりました山本俊郎主任研究員、池田直紀副主任研究員、村田重雄氏に深く感謝いたします。さらに、研究に協力していただいた、白川義徳研究員、西原克浩研究員、赤塚雅則研究員、ならびにTEM観察においてご助力頂いたエレクトロニクス材料研究部 花房謙二副主任研究員、住友金属テクノロジー株式会社 西岡義之氏に深く感謝致します。また、シリコンウエハのご提供、有益なご討論ならびにご指導を頂いた住友シチックス株式会社 シリコン研究開発センタ 津屋英樹センタ長、佐野正和副センタ長、宝来正隆主任部員、定光信介副主任部員、K.Marsden研究員はじめ研究開発センタの皆様、さらに重松達彦技術管理室長に深く感謝いたします。

最後に、両親ならびに妻貴子の内助の功に感謝します。